

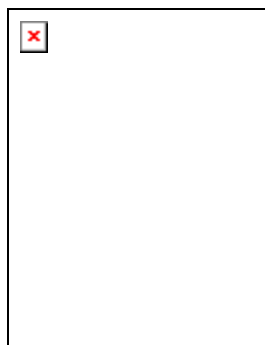
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

KATEDRA NETKANÝCH TEXTILIÍ

STABILIZACE PEO NANOVLÁKEN PROTI ROZPOUŠTĚNÍ

THE CROSSLIKING OF PEO NANOFIBRES



Petra Švrčínová

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

KATEDRA NETKANÝCH TEXTILÍ

N3106

STABILIZACE PEO NANOVLÁKEN PROTI ROZPOUŠTĚNÍ

THE CROSSLIKING OF PEO NANOFIBRES

AUTOR PRÁCE :

Bc. PETRA ŠVRČINOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE :

Ing. LENKA MARTINOVÁ CSc.

ROZSAH PRÁCE :

Počet stran : 62

Počet příloh : 0

Počet tabulek : 4

Počet grafů : 3

Počet obrázků : 12

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá síťováním polyethylenoxidu (PEO) ve formě filmů a nanovláken vlivem ultrafialového (UV) záření. Cílem prezentované práce bylo nalezení nejvhodnějších typů fotoiniciátorů, jejich nejnižší účinné koncentrace a volba vhodných organických rozpouštědel, respektive jejich směsí, pro přípravu zvláknovaného roztoku PEO. Bylo třeba definovat optimální podmínky ozařování, t.j. čas, okolní atmosféru a vzdálenost zdroje záření od nanovláknenné vrstvy.

Účinnost síťovací reakce byla hodnocena podle rychlosti rozpouštění nanovláknenné vrstvy v destilované vodě, intenzity bobtnání a podle morfologie vláken na snímcích z elektronového mikroskopu.

ANNOTATION

The thesis deals with crosslinking polyethylene oxide (PEO) in the form of films and nanofibers influence of power ultraviolet (UV) light. The purpose of the present study was to find the best type photoinitiator, its lowest effective concentration and choosing acceptable solvent organic. It was necessary define optimal terms self radiation such as duration of irradiation, distance source of radiation from nanofibers layer and atmosphere radiation.

The efficiency of crosslinking reaction was criticized after rate of solubility nanofibers layer the distilled water, swelling intensity and after fiber morphology on the electron microscope snapshots.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Lence Martinové za cenné rady a připomínky při realizaci této diplomové práce.

Rovněž bych chtěla poděkovat za poskytnutí pomoci Ing. Grabmüllerové za SEM snímky, a všem svým kolegům.

MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.“

V Liberci dne, 12. 5. 2005

.....

Bc. Petra Švrčinová

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užití své diplomové práce či poskytnutí licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 12. 5. 2007

.....

OBSAH

1. ÚVOD	12
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1. SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ.....	13
2.1.1. ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ (UV).....	14
2.1.1.1. Aplikace UV záření	14
2.1.1.2. UV lampy	15
2.1.2. GAMA ZÁŘENÍ	16
2.1.3. SÍŤOVÁNÍ ZÁŘENÍM	16
2.1.3.1. Fotoiniciace	17
2.1.3.2. Přímá fotoiniciace.....	19
2.1.4. METODY HODNOCENÍ ZESÍŤOVÁNÍ	19
2.1.4.1. Infračervená spektroskopie.....	19
2.1.4.2. Stupeň nabotnění	20
2.2. POLYETHYLEN OXID (PEO)	20
2.2.1. ETHYLENOXID – MONOMER.....	20
2.2.2. POLYMERACE	21
2.2.3. VLASTNOSTI.....	22
2.2.4. APLIKACE PEO	25
2.3. ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	25
2.3.1. PODSTATA PROCESU	25
2.3.2. POLYMERY	26
2.3.3. PARAMETRY PROCESU	26
2.3.4. NANOVLÁKNA	28
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	30
3.1.1. POLYETHYLEN OXID (PEO).....	30
3.1.2. CHLOROFORM	30
3.1.3. METHANOL	31

3.1.4. UV INICIÁTORY	32
3.1.4.1. Luperox 101	32
3.1.4.2. Darocur 1173	32
3.1.4.3. Dibenzoylperoxid (DBP).....	33
3.1.4.4. Benzofenon (BF)	33
3.1.5. TETRA ETHYL AMONIUM BROMID (TEAB)	34
3.1.6. CHLORID SODNÝ	34
3.1.7. TRITON X-100	34
3.2. POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ.....	35
3.2.1. ZDROJ UV ZÁŘENÍ	35
3.2.1.1. Rtuťová UV lampa	35
3.2.1.2. Deuteriová lampa D200F	35
3.2.2. NANOSPIDER	35
3.2.3. ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP VEGA.....	36
3.3. SÍŤOVÁNÍ FILMŮ UV ZÁŘENÍ.....	36
3.3.1. VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA FILMOTVORNOST	37
3.3.2. UV INICIÁTORY	37
3.3.3. FILM Z ROZTOKU PEO V CHLOROFORMU.....	38
3.3.3.1. PEO – molekulová hmotnost 100 000 g/mol	38
3.3.3.2. PEO – molekulová hmotnost 200 000 g/mol	39
3.3.3.3. PEO – molekulová hmotnost 400 000 g/mol	40
3.3.3.4. Diskuze výsledků	40
3.3.4. FILM Z ROZTOKU PEO V CHLOROFORMU + ETHANOLU (1:3).....	41
3.3.5. FILM Z ROZTOKU PEO VE VODĚ	42
3.3.5.1. PEO – molekulová hmotnost 200 000 g/mol	42
3.3.5.2. PEO – molekulová hmotnost 400 000 g/mol	43
3.3.5.3. Diskuze výsledků	43
3.3.6. FILM Z ROZTOKU PEO V METHANOLU	44
3.3.7. DISKUZE VÝSLEDKŮ	44
3.4. ZVLÁKŇOVÁNÍ PEO	45
3.5. SÍŤOVÁNÍ NANOVLÁKEN UV ZÁŘENÍ	47
3.5.1. NANOVLÁKENNÁ VRSTVA Z ROZTOKU PEO V CHLOROFORMU	47
3.5.1.1. Nanovláknenná vrstva z PEO 100 000 g/mol	47
3.5.1.2. Nanovláknenná vrstva PEO 200 000 g/mol	48

3.5.1.3.	Diskuze výsledků	49
3.5.2.	NANOVLÁKENNÁ VRSTVA Z ROZTOKU PEO V CHLOROFORMU + ETHANOLU	50
3.5.3.	NANOVLÁKENNÁ VRSTVA ROZTOKU PEO VE VODĚ	51
3.5.3.1.	Osvit nanovlákenné vrstvy UV zářením	51
3.5.3.2.	Osvit nanovlákenné vrstvy gama zářením.....	51
3.5.4.	NANOVLÁKENNÁ VRSTVA Z ROZTOKU PEO V METHANOLU	52
3.5.5.	DISKUZE VÝSLEDKŮ	53
3.5.6.	HODNOCENÍ POMOCÍ ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU	54
3.5.6.1.	Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v chloroformu.....	54
3.5.6.2.	Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v chloroformu + ethanolu	55
3.5.6.3.	Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO ve vodě	56
3.5.6.4.	Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v methanolu.....	56
3.5.6.5.	Diskuze výsledků	57
3.5.7.	IČ SPEKTRUM NANOVLÁKENNÉ VRSTVY	57
4.	<u>ZÁVĚR</u>	59
5.	<u>LITERATURA</u>	61

SEZNAM ZKRATEK

BF	benzofenon
DBP	dibenzoylperoxid
f	iniciační účinnost
h _{mot.%}	hmotnostní procenta
IČ	infračervené záření
l	optická dráha [m]
m	hmotnost [g]
M	monomer
M _w	molekulová hmotnost [g/mol]
PEO	polyethylen oxid
PP	polypropylen
PET	polyethylen tereftalát
PC	polykarbonát
RTG	rentgenové záření
TEAB	tetraethylamoniumbromid
THF	tetrahydrofuran
t	teplota [°C]
UV	ultrafialové záření
V _s	molární objem [m ³ /mol]
v _i	fotoiniciační rychlost [m/s ²]
δ	Hildebrandův parametr rozpustnosti [10 ⁻³ J ^{1/2} m ^{-3/2}]
Φ	světelný tok [ln]
φ	objemový zlomek
ε	molární absorpční koeficient monomeru
ΔH _{směs}	směšovací entalpie [J/cm ³]
Δ ε	hustota kohezní energie [J/mol.cm ³]
λ	vlnová délka [nm]
X	stupeň nabotnění

1. ÚVOD

Elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků vyžaduje tzv. síťovací reakci jako nezbytně nutný krok pro stabilizaci vláken proti rozpouštění. Síťování rekombinací radikálů se stává aktuální u polymerů, které nemají potřebné funkční skupiny na polymerním řetězci. Polyethylenoxid (PEO) je jedním z nich, přesto je pro elektrostatické zvlákňování zajímavý.

Polyethylenoxid (PEO) představuje velmi dobře definovaný, jednoduchý polymer s unikátními vlastnostmi, které jej předurčují pro užití v chemii, farmacii, v biotechnologii a v dalších technických oborech vyvinutých v posledních letech. PEO má některé jedinečné vlastnosti např. je velmi dobře rozpustný ve vodě a ve většině organických rozpouštědel, je netoxický, biokompatibilní atd.

Náplní této práce bylo hledání optimálních podmínek síťování PEO ve formě filmů a následně ve formě nanovláknenných vrstev pomocí UV záření. Vytypováním nejvhodnějších UV iniciátorů, organických rozpouštědel a podmínek vlastního ozařování jako je doba ozáření, vzdálenost zdroje záření od materiálů a okolní atmosféra. Dále studium chování zesíťovaných produktů v destilované vodě.

Studium síťování PEO ve formě nanovláknenných vrstev vyžaduje důkladné prozkoumání, které nám může přinést netušené souvislosti a příčiny různých jevů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Síťování polymerů

Pod pojmem síťování rozumíme vzájemné spojování polymerních řetězců hlavními nebo vedlejšími valencemi na „nekonečně“ velké makromolekuly [27].

Přechod lineárních polymerů v prostorové je provázen rychlým zvětšením molekulové hmotnosti, ztrátou rozpustnosti, tavitelnosti a také změnou všech fyzikálně-mechanických vlastností (zvýšení tvarové stálosti za tepla i odolnosti vůči chemikáliím, snížení permeability a zlepšení elektroizolačních vlastností, zvláště za zvýšené teploty, atd.). Se zvětšením hustoty zesíťení roste tuhost, teplota měknutí a odolnost k teple, zmenšuje se botnavost, navlhavost, extrahovatelný podíl a ztěžuje se pronikání nízkomolekulárních látek do polymeru [27] [28].

Vzhledem k veliké délce polymerních řetězců postačuje k vytvoření trojrozměrné sítě, zahrnující všechny řetězce systému, velmi malé množství síťujícího činidla. Potřebné množství je o to menší, čím vyšší je molekulová váha polymeru bez příčných vazeb [16].

Zesíťované polymery mohou vznikat těmito procesy:

1. Postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek. Patří zde polyadiční či polykondenzační reakce.
2. Polymerační řetězovou reakcí, síťovací polymerací.
3. Spojováním reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů o molární hmotnosti řádu 10^3 g/mol. Proces vzniku sítě je formálně podobný jako v případě 1.
4. Zavedením příčných vazeb do vysokomolekulárních polymerů.

Ve všech čtyřech případech probíhají při síťování tyto děje:

- v první fázi vzrůstají rozměry molekul i polydisperzita systému,
- při určitém stupni reakce dospěje systém do *bodu gelace*, ve kterém vzroste nad všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury, gelu,

- po překročení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí: z nekonečné struktury, *gelu*, a z molekul konečné velikosti, *solu*, který lze od gelu oddělit extrakcí; gel je nerozpustný, v rozpouštědle pouze bobtná,
- v dalším průběhu reakce obsah *solu* klesá a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšují,
- v gelu vznikají tzv. elasticky aktivní řetězce sítě, které při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti gelu a jeho rovnovážný stupeň nabobtnání [2].

2.1.1. Ultrafialové záření (UV)

UV záření je neviditelné elektromagnetické záření o vlnové délce 10 – 400 nm a frekvenci 1015 až 1017 Hz. Je součástí slunečního spektra (méně než 5% - fialová barva je barva nejkratších vlnových délek viditelného světla) a nachází se mezi viditelným slunečním zářením a rentgenovými paprsky. UV záření je také produkováno uměle obloukovými lampami např. rtuťovými [3].

Ultrafialové záření je tvořeno třemi složkami: UVA, UVB a UVC.

- UVA (320 – 400 nm) – tato složka vyvolává podráždění až poškození pokožky a má vliv na možný vznik melanomu - zhoubného nádoru z pigmentových buněk kůže (melanocytů).
- UVB (280 – 320 nm) – je silnější záření, které má vyšší intenzitu v létě a je častou příčinou spálení od slunce a také kožního karcinomu.
- UVC (pod 280 nm) – je nejsilnější a nejvíce škodlivá složka UV záření.

Většina UVB a UVC záření je pohlcena ozónovou vrstvou předtím než dosáhne zemského povrchu. Část záření, která pronikne ozónovou vrstvou je zachycena běžným okenním sklem nebo odražena oblečením [3].

2.1.1.1. Aplikace UV záření

UV záření účinně eliminuje řadu bakterií, virů a parazitů, dochází k poškození DNA, RNA, proteinů, enzymů a dalších důležitých makromolekul, dále dochází k zástavě replikace genetické informace a množení bakterií a také k znemožnění reparace poškozených nukleových kyselin a tím opětovného pomnožení mikroorganismů.

Využívá se tedy k čištění odpadních vod, septických systému, koupališť a lázní, rybích sádek, dále ve veterinární praxi, lékařství, v laboratořích či v elektronice. UV radiace je užitečná v přípravě nízko povrchových energetických polymerů pro adhesiva. Polymery vystavené UV světlu oxidují a tím se zvyšuje povrchová energie polymeru, toho se využívá pro zlepšení pouta mezi adhesivem a polymerem [3].

2.1.1.2. UV lampy

Světlo z rtuťové lampy je převážně jednotlivých vlnových délek. Jiné praktické UV zdroje s více nepřetržitými emisními spektry zahrnují xenon obloukové lampy (běžně používaný jako simulátory slunečního světla), deuterium obloukové lampy, rtuť-xenon obloukové lampy, kov-halide obloukové lampy a wolfram-halogen zářivé lampy.

Běžně jsou používány klasické nízkotlaké monochromatické UV-lampy (tlak 102 až 103 Pa), které vyzařují UV-záření při 254 nm. V poslední době se stále více prosazují středotlaké polychromatické a vysoce účinné polychromatické MultiWave UV-lampy (tlak 10 až 30 MPa), které vyzařují UV-záření o vlnové délce 185 - 400 nm. Dalším typem polychromatických lamp jsou pulsní xenonové UV-lampy [4].

Nejčastěji se používají lampy, které vyzařují UV světlo o vlnové délce 253,7 nm. Výrobci těchto zařízení tvrdí, že dokáže zničit téměř 99,9% všech bakterií, virů, prvků a jejich cyst. Čím vyšší je dávka UV záření (uvádí se minimálně 16 mJ/cm²) a delší expozice (tj. pomalejší průtok vody filtrem), tím je čištění efektivnější.

Lampy by měly být umístěny v křemíkovém pouzdře, které slouží k udržování teploty a současně zabraňuje přímému kontaktu UV lampy s materiálem.

UV-lampy (250 - 400 nm) jsou hojně využívány pro povrchové úpravy polymerů. Zařízení k tomu určená využívají osvětlovací jednotky, které vymezí oblasti, jež mají být ozářeny (maskování v mikroelektronice), nebo se ozařovaný materiál pohybuje pod světelným zdrojem (polygrafie). Většina aplikací zahrnuje zářením aktivované zesílení (negativní rezisty, povlakování papíru) nebo fragmentaci (degradaci, pozitivní rezisty) polymerních vrstev. Tohoto typu úprav je využíváno při studiu fotooxidačního chování některých polymerů (PP, PET, PC). Bylo zjištěno, že ozařování v přítomnosti kyslíku nebo ozónu vede ke zvýšení smáčivosti polymerů a tedy také adhezní vazby [5].

Ultrafialové lampy mají tu výhodu, že nevyžadují téměř žádnou údržbu, mají poměrně dlouhou životnost (nad 5000 hodin) a nízkou spotřebu elektrické energie (v rozmezí od 20 do 60 wattů). UV lampy jsou považovány za velmi účinnou metodu

dezinfekce s okamžitým účinkem, bez použití toxických a drahých chemikálií a jsou mimořádně spolehlivé [3].

2.1.2. Gama záření

Záření gama je vysoce energetické elektromagnetické záření vznikající při radioaktivních a jiných jaderných a subjaderných dějích.

Záření gama je často definováno jako záření o energii fotonů nad 10 keV (kilo voltu), což odpovídá frekvencím nad 2,42 EHz (kvintilión hertzů) či vlnovým délkám kratším než 124 pm, přestože do tohoto spektrálního pásma zasahuje i velmi tvrdé rentgenové záření. To souvisí se skutečností, že hranice není stanovena uměle, ale tyto druhy záření se rozlišují dle svého zdroje, přičemž se samo záření jinak fyzikálně neliší.

Záření gama je druh ionizujícího záření. Vzniká spolu s alfa či beta zářením při radioaktivním rozpadu jader. Nejčastěji se používá radioizotop kobalt 60 (^{60}Co), který vyzařuje fotony záření gama s energií přibližně 1MeV (milion elektronvoltage). Když jádro vyzaří částici α nebo β , nové jádro může být v excitovaném stavu. Do nižšího energetického stavu může přejít vyzářením fotonu gama záření podobně jako elektron v obalu atomu vyzářením kvanta ultrafialového záření [14].

Dávka záření - je veličina, která charakterizuje působení záření na látku. Je definována pomocí energie předané zářením látce. Její jednotkou je gray (Gy), jehož velikost odpovídá energii 1J předané 1kg látky [13].

Vysokoenergetická povaha záření gama z něj činí účinný prostředek hubení bakterií, čehož se využívá například při sterilizaci lékařských nástrojů nebo při ošetřování potravin, zejména masa a zeleniny, aby déle zůstalo čerstvé. Přestože může samo způsobovat rakovinu, používá se při jejím léčení.

2.1.3. Sítování zářením

V polymerech vystavených účinkům tvrdého záření se generují volné radikály, které mohou buď neindukovat za vzniku elastických aktivních uzlů nebo naopak mohou indukovat následnou degradaci makromolekul. Která z uvedených reakcí v daném polymeru převažuje, to závisí na jeho chemické stavbě viz tab. č. 1 [6].

Převažuje síťování	Převažuje degradace
Polybutadien	Polyisobutylen
Polystyren	Polymethylmetakrylát
Polyethylen	Polymethakrylonitril

Tab. č. 1 Chování některých polymerů vystavených záření

2.1.3.1. Fotoiniciace

Fotoiniciace je generace primárních radikálů pomocí záření. Je využívána především při laboratorních studiích radikálových polymerací.

Molekula, nacházející se v základním, obvykle singletovém stavu se absorpcí kvanta UV záření elektronově excituje do vyššího, opět singletového stavu, dle velikosti absorbovaného kvanta. Při návratu do stabilního základního singletového stavu, se excitované molekuly zbavují své nadbytečné energie fyzikálními relaxačními procesy, které mohou vyvolat též chemické procesy vedoucí ke generaci radikálových aktivních center [6].

Fyzikální relaxační procesy

Probíhají beze změny chemické podstaty excitovaných částic:

- Nezářivé procesy – přechody bez emise záření, kterými je excitační energie dissipována do vibračních a rotačních pohybů po celé excitované molekule a potom i do jejího okolí.
- Zářivé přechody – při níž je deexcitace provázená emisí fotonů: fluorescencí, fosforescencí a zpožděnou fluorescencí.
- Chemické procesy – vedou ke vzniku produktů s jinou chemickou stavbou, než měla absorbující molekula. Jsou to především:
 - tvorba volných radikálů
 - eliminace reakce
 - tvorba excimeru
 - intramolekulární přesmyky a cyklizace.

Pro iniciaci radikálových polymerací má největší význam rozpad excitovaných molekul na radikály, které se mohou rozpadat na:

- molekuly, které absorbovaly kvantum záření
- molekuly, které vznikly přenosem excitační energie z absorbujících molekul.

Fragmentace fotoiniciátoru

Tento proces je vlastně obdobou iniciace klasickými iniciátory, od něhož se liší tím, že k rozkladu iniciátoru se místo tepelné energie využívá absorpce UV záření.

Kvantový výtěžek fotoiniciátoru a vyšší využití světelného příkonu je podstatně zvýšen fotosenzibilizátorem, který zde působí jako katalyzátor. Při senzibilizované fotoiniciaci absorbuje primární záření molekula fotosenzibilizátoru. Z té se získaná excitační energie přenáší na molekulu monomeru, která se pak štěpí na radikálová reakční centra [6].

Rychlost fotoiniace v_i je přímo úměrná množství záření absorbovaného monomerem M za jednotku času. Vznikají-li na jedno absorbované kvantum dva radikály, které se s iniciační účinností f přemění na růstová centra, bude pro v_i platit:

$$v_i = 2f \cdot k_i (\phi_0 - \phi) \quad (1)$$

Kde Φ_0 a Φ jsou světelné toky: primárního záření a prošlého záření. Podle Lambertova-Beerova zákona:

$$\phi = \phi_0 e^{-\varepsilon l [M]} \quad (2)$$

Kde ε je molární absorpční koeficient monomeru a l optická dráha. Protože hodnoty ε a M bývají malé, je $\varepsilon l [M] \ll 1$ a exponenciálu lze aproximovat vztahem:

$$e^{-\varepsilon l [M]} \cong 1 - \varepsilon l [M] \quad (3)$$

Získaná rychlostní rovnice:

$$v_i = 2f \cdot k_i \cdot \phi_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot [M] \quad (4)$$

2.1.3.2. Přímá fotoiniciace

Při přímé fotoiniciaci je iniciující záření absorbováno přímo molekulami monomeru. Použije-li se UV záření s $\lambda > 200$ nm, vznikají radikály fragmentací excitovaných molekul monomeru (obdoba rozkladu fotoiniciátoru). Kvantové výtěžky přímých fotoiniciací však bývají malé.

Při použití vysokoenergetického záření s $\lambda < 200$ nm (UV, RTG, Gama), může vedle fotoexcitace probíhat i fotoionizace molekul monomeru. Při fotoionizaci je z molekuly monomeru vyražen elektron, který, neschopný samostatné existence, je zachycen jinou molekulou monomeru. Z první molekuly se stane kation-radikál, z druhé anion-radikál. Oba vzniklé ion-radikály mohou propagovat nejen radikálově, ale i iontově, a to zejména při nízkých reakčních teplotách. Při vyšších teplotách, kdy iontová centra bývají nestabilní, však jasně převažuje radikálová propagace. Fotoionizace se využívá k iniciaci nízkoteplotních polymerizací krystalických monomerů [6].

2.1.4. Metody hodnocení zesíťování

2.1.4.1. Infračervená spektroskopie

IČ spektroskopie je metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek 0,8-1000 μm . Je to analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek.

IČ spektroskopie se rozděluje na 3 oblasti:

- blízká 12000-1400 cm^{-1}
- střední 4000-400 cm^{-1}
- vzdálená 400-10 cm^{-1}

Principem metody je absorpce IČ záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipolového momentu molekul. Analytickým výstupem je IČ spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie.

Střední IČ oblast je z hlediska charakterizace polymeru nejdůležitější, a to jak z kvalitativní, tak i kvantitativní analýzy. Střední IČ oblast rozdělujeme:

- oblast charakteristických pásů funkčních skupin ($4000-1300\text{ cm}^{-1}$)
- oblast otisků palce ($1300-400\text{ cm}^{-1}$) tzv. fingerprint

Na základě rozboru IČ spektra je tedy možné určit, zda polymer obsahuje či neobsahuje některé funkční skupiny, přičemž z relativních intenzit příslušných absorpčních pásů daných skupin lze usuzovat o jejich obsah v polymeru. Kromě určování chemické struktury polymerů lze obecně identifikovat i nízkomolekulární látky přítomné v polymeru (aditiva, rozpouštědla) a stanovit jejich obsah. Čisté látky lze na základě porovnání naměřených spekter se spektry ve virtuálních knihovnách spekter přímo identifikovat [16].

2.1.4.2. Stupeň nabobtnání

Míra zesítnění polymeru se dá jednoduše určit ze stupně nabobtnání X [$\text{g H}_2\text{O/g}$ polymeru] např. vláken nebo filmů, který se udává jako množství absorbované tekutiny na 1 g hmotnosti suchého materiálu. Tato metoda se často používá pro svou jednoduchost a dostupnost potřebného laboratorního zařízení. Výpočet stupně nabobtnání X dle vzorců (5), (6).

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (5)$$

$$X = \Delta m \cdot \frac{1}{m_1} \quad (6)$$

Kde m_1 je hmotnost suchého polymeru a m_2 je hmotnost nabobtnalého polymeru.

2.2. Polyethylen oxid (PEO)

2.2.1. Ethylenoxid – monomer

Ethylenoxid je za normálních podmínek bezbarvý plyn těžší než vzduch. Pod teplotou $10,7^\circ\text{C}$ se vyskytuje jako bezbarvá kapalina s hustotou 899 kg.m^{-3} . Tuhne při -113°C . Patří mezi velmi reaktivní sloučeniny a je velice dobře rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech. Při vyšších koncentracích ($0,9\text{ g.m}^{-3}$) je cítit a zápach se podobá etheru. Patří mezi těkavé organické látky.

Ethylenoxid patří mezi významné průmyslové chemikálie. Používá se jako meziprodukt při výrobě ethylenglykolu, nemrznoucích směsí, lepidel, rozpouštědel, neionogenních tenzidů, léčiv, textilu, polyuretanové pěny, polyethylen-tereftalových polyesterů, ethanolaminů a dalších produktů. Ve směsi s dusíkem nebo oxidem uhličitým slouží ke sterilizaci potravin, kosmetiky, oblečení, plastových výrobků, chirurgických nástrojů a dalšího lékařského vybavení (obvazy). Velmi malé množství ethylenoxidu se používá jako insekticid při skladování zemědělských produktů, jako jsou ořšky nebo koření.

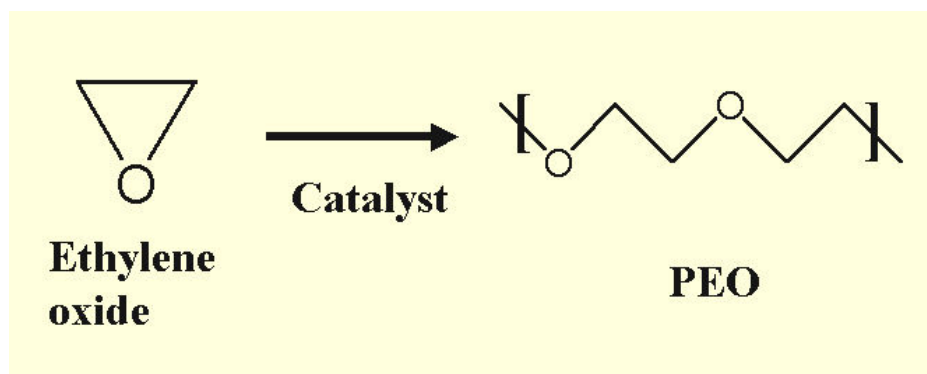
Ethylenoxid je silně hořlavý jak v plynné, tak v kapalně formě. Při zahřátí nebo v přítomnosti jiných kontaminantů (kyseliny, kovy) se rozkládá, případně polymerizuje a může dojít k explozi. Exploze hrozí i při smísení ethylenoxidu se vzduchem. Rozprášená kapalina (při rozlití, rozstřikováním) může akumulovat statický elektrický náboj.

Ethylenoxid je velmi toxická látka. Jeho zdravotní rizika při expozicích zvýšeným množstvím jsou velmi závažná (karcinogenita, mutagenita) [7].

2.2.2. Polymerace

Při polymeraci dochází ke spojování molekul obsahující alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu. V průběhu reakce nedochází ke vzniku dalších látek. Pro polymeraci je charakteristické, že od počátku reakce se v reakční směsi vyskytují jak monomerní, tak polymerní látky vzniklé reakcí. K tomu aby reakce proběhla se používají iniciátory. Podle typu iniciátoru rozdělujeme reakce na radikálové a iontové.

Polymerace PEO může být provedena dvěma odlišnými způsoby. Oxyalkylací aktivních vodíků v přítomnosti Lewisovy kyseliny či zásady jako katalyzátor nebo heterogenní katalytickou polymerací [8].



Obr. 1 Polymerace PEO

2.2.3. Vlastnosti

- **Molekulová hmotnost**

PEO je komerčně dostupný v extrémně širokém rozsahu molekulové hmotnosti. Nízkomolekulární PEO, nazýván Polyethylen glykol je viskózní kapalina o molekulové hmotnosti 200 – 10 000 g/mol. Výšemolekulární PEO jsou voskovité látky, prášek v závislosti na molekulové hmotnosti, která se pohybuje až k několika milionům.

- **Teplota tání T_m**

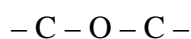
U nízkomolekulárních PEO je teplota tání závislá na molekulové hmotnosti a pohybuje se od -15°C až po 60°C . T_m PEO o molekulové hmotnosti vyšší než 6 000 se pohybuje okolo 65°C , tato teplota se již dále s molekulovou hmotností nezvyšuje viz. tab. č. 2 [8].

Molekulová hmotnost [g/mol]	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
300	-15 až -8
400	4 až 8
600	20 až 25
1000	37 až 40
1500	43 až 46
4000	53 až 56
6000	60 až 63
3×10^5	62 až 65
2×10^6	62 až 65

Tab. č. 2 Teplota tání

- **Teplota skelného přechodu T_g**

Ochlazením výšemolekulárního PEO vznikne tvrdý a velmi křehký materiál. Ochlazením až na -50°C materiál již dále nekřehne, ale stává se tuhý a elastický. V této teplotě nastává segmentový pohyb velice pružného spojení



PEO o molekulové hmotnosti 6 000 má T_g -17°C, toto vysoké maximum může být vysvětleno vysokou krystalinitou. Nejvyšší procento krystalinity se projevuje u polymeru s molekulovou hmotností vyšší než 6 000 a také teplota skelného přechodu se zvyšuje. U nízkomolekulárního PEO je T_g -55°C.

- **Krystalinita**

PEO má vysoce uspořádanou strukturu. Hodnota krystalinity je odhadována na 95% pomocí molekulové spektroskopie. RTG difrakcí byla dále zjišťována teplota taní a mikrostruktura sferolitů.

- **Hustota**

Dle výpočtů je hustota při 20°C 1,33 g/m³. Skutečná naměřená hustota se pohybuje v intervalu od 1,15 do 1,26 g/m³, protože ve struktuře byla indikována přítomnost četných pórů. Pro mnoho polymerů platí, že s rostoucí molekulovou hmotností roste hustota, jako např. u polystyrenu. U PEO tato závislost neplatí, zde se s rostoucí molekulovou hmotností hustota nemění - zůstává téměř konstantní.

- **Rozpustnost**

PEO je rozpustný ve vodě a v několika dalších organických rozpouštědlech. V tabulce č. 3 je uvedeno shrnutí rozpouštědel. PEO je rozpustný u většiny rozpouštědel při pokojové teplotě, v aromatických rozpouštědlech je pro rozpouštění účinnější zvýšená teplota [8].

Rozpouštědlo	Teplota rozpuštění [°C]	Teplota srážení [°C]	Parametr rozpustnosti [10 ⁻³ J ^{1/2} m ^{-3/2}]
voda	25	< 0	47,9
acetonitril	25	< 0	-
dichlor ethylen	25	< 0	-
trichlor ethylen	25	< 0	-
dichlor methylen	25	< 0	-
chloroform	25	< 0	19,0
benzen	25	2	-
dimethylformamid	25	14	-

tetrahydrofuran	25	18	-
methanol	25	20	-
toluen	30	20	18,2
xylén	30	20	18,0
aceton	35	20	20,3
ethyl acetát	40	25	-
ethanol	45	31	26,0
n-butanol	50	33	-
n-butyl acetát	50	34	-
2-propanol	50	36	-
diethyl isobutyl keton	50	40	-

Tab. č. 3 Rozpustnost PEO v různých rozpouštědlech

Hildebrand zavedl praktickou veličinu – parametr rozpustnosti δ , což je odmocnina z kohezí energie $\Delta\epsilon$:

$$\delta = (\Delta\epsilon)^{1/2} \quad (7)$$

Rozpouštědlo, jehož parametr rozpustnosti bude shodný s parametrem rozpustnosti polymeru ($\delta_1 = \delta_2$), bude z hlediska rozpouštěcí schopnosti nejvýhodnější, poněvadž směšovací entalpie ($\Delta H_{\text{směs}}$) má nejnižší hodnotu. Vyplyvá to z rovnice (8), kde V_s je molární objem směsi, φ_1 , φ_2 je objemový zlomek rozpouštědla a polymeru [16].

$$\Delta H_{\text{směs}} = V_s (\delta_1 - \delta_2) \varphi_1 \varphi_2 \quad (8)$$

Vypočtené hodnoty parametrů rozpustnosti některých rozpouštědel jsou rovněž uvedeny v tab. č. 3.

• Efekt soli

PEO vykazuje ve vodném roztoku neutrální soli zvyšující aktivitu neutrálních molekul. Skupiny schopné disociace vytvářejí při rozpouštění elektricky nabitě částice, které vykazují elektrokinetické jevy. Menší ionty jsou více efektivnější [8]. Přídavek soli má za následek vyšší hustotu náboje na povrchu proudu roztoku během

elektrostatického zvlákňování. Zvětšení náboje přenášeného proudem způsobilo vyšší prodlužování síly proudu v elektrickém poli, mající za následek menší korálky a menší průměry [10].

PEO a podobné polymery, které dobře rozpouštějí lithné soli a tím umožňují vysokou kapacitu baterií, současně poměrně silně vážou lithné ionty a snižují tak jejich pohyblivost. PEO rozpuštěn v methanolu s malým množstvím jodidu draselného se projevuje jako polyelektrolyt.

Prvním polymerním systémem, který měl nahradit kapalný elektrolyt, byl PEO s obsahem soli lithia. Nevýhodou těchto polymerních elektrolytů je nízká vodivost za laboratorní teploty. Řešením mohou být směsi polymerů a změkčovadel. Jako polymerní elektrolyty 3. generace se označují systémy, kde je kapalný elektrolyt ukotven v síti polymeru [1].

Využití těchto materiálů je především v elektrochemii a chemických technologiích zdrojů proudu, superkondensátorů a elektrochromních systémů.

2.2.4. Aplikace PEO

Použití tohoto polymeru je velmi různorodé. Nízkomolekulární druhy vyskytující se jako kapalina, vosky či prášky se využívají na jiné aplikace oproti výšemolekulárním, které jsou velmi tuhé a vysoce krystalické.

PEO filmy jsou ideální pro vodou rozpustné balicí materiály jak pro domácnost tak i průmyslové a zemědělské produkty. Takový film je prodyšný a teplo udržující. Dále se používá jako flokulant, který značně zlepšuje usazování a filtraci.

Pro svou netoxicitu a nedráždivost je vhodný pro farmaceutické a kosmetické produkty, dále jej lze využít jako adhesiva, detergenty, zahušťovadla barev a latexů, mazadla a mnoho dalších prostředků [9].

2.3. Elektrostatické zvlákňování

2.3.1. Podstata procesu

V procesu elektrostatického zvlákňování je využito vysoké napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem a roztok je následně zvlákněn. Díky vysokému elektrickému napětí mezi válcem a sběrným kolektorem vznikají tzv. Taylorovy kužely,

z kterých jsou produkovaná submikronová vlákna. Vlákna ztuhnou po odpaření rozpouštědla a vytvoří vláknennou vrstvu na povrchu kolektoru. Nabíý proud se zrychluje a ztenčuje v elektrickém poli, nakonec narazí na uzemněnou protielektrodu kolektoru, na které se usadí.

V důsledku elektrického pole mezi válcem a kolektorem je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj. Vzájemná odpudivost nábojů a stažení povrchových nábojů k opačné elektrodě způsobí sílu přímo opačnou povrchovému napětí. Jak intenzita elektrického pole vzrůstá tvoří se kuželovitý tvar – Taylorův kužel. Dalším zvýšením elektrického pole je dosaženo kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabíý proud kapaliny. Vytékající proud polymerního roztoku podstoupí proces prodlužování, což způsobí že se proud stane velmi dlouhým a tenkým. Mezitím se odpaří rozpouštědlo a zanechá po sobě nabité polymerní vlákno [10].

2.3.2. Polymery

Elektrostatické zvlákňování je vhodné pro široký okruh polymerů. Použitý polymer je jeden z nejdůležitějších parametrů, který určuje výsledné vlastnosti nanovlákněných vrstev. Polymer musí být rozpuštěn v rozpouštědlech, která často bývají toxická a zdraví škodlivá. Výhodou jsou tedy vodorozpustné polymery, které ovšem vyžadují následné síťování pro zamezení rozpustnosti vláken ve vlhkém prostředí.

Elektrostatické zvlákňování je vhodné pro zpracování polyamidů, polyuretanů, polyakrylonitrilů, polyvinylalkoholů, polyethylenoxidů, polyanylinů, polystyrénů, polyvinylchloridů, ale i různých biopolymerů.

2.3.3. Parametry procesu

Vlastnosti, které ovlivňují schopnost polymeru formovat se do vláken lze rozdělit do dvou skupin a to na procesní a systémové.

Mezi procesní charakteristiky, mající vliv na tvorbu vláken, patří elektrická vodivost a dielektrické vlastnosti polymerního roztoku, intenzita elektrického pole a elektrický proud procesu, vzdálenost kolektoru od válce a okolní parametry jako je teplota, vlhkost a rychlost vzduchu.

Systémové parametry jsou především vlastnosti zvlákňovaného materiálu a jsou to molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti polymeru a jeho architektura

(lineární, rozvětvený), koncentrace polymerního roztoku, viskozita, hustota, povrchové napětí, rychlost odpařování rozpouštědla a přídavek aditiv.

Hodnocenými vlastnostmi získaného materiálu jsou zejména průměr vláken a jeho distribuce velikostí, hustota korálkových defektů vláken, morfologie vlákenné vrstvy vzniklé z těchto vláken, počet a velikost strukturních defektů vrstvy, velikost mezivláknenných pórů, jejich velikostní distribuce a množství [11].

- **Vliv elektrického napětí**

Vlákna přenášejí náboj přes vzdálenost mezi nabitým válcem a elektricky uzemněným cílem, uzavírajíce tak elektrický obvod. Zvýšení elektrického proudu elektrostatického zvlákňování pak obecně odráží zvýšení hmotnostního průtoku z válce k uzemněnému cíli, když všechny proměnné jsou drženy konstantní.

- **Vliv koncentrace a viskozity polymerního roztoku**

Viskozita roztoku závisí na jeho koncentraci a s rostoucí koncentrací roztoku vzrůstá jeho viskozita. Viskozita ovlivňuje vlákenný průměr, morfologii a proudovou trajektorii. Při nízké viskozitě se vytvářejí kapky místo vláken. U vysokých koncentrací a tedy i viskozitě není možné zpracování. Jak se zvyšuje koncentrace roztoku, vlákenný průměr a velikost mezivláknenných pórů se zvětší a zároveň dochází k jeho postupnému posunu od kruhových k plochým vláknům.

Při nízké koncentraci mají vlákna nepravidelnou, zvlněnou morfologii s velkými změnami průměru. Existují početná spojení a svazky vláken. Při vysoké koncentraci mají nanovlákna pravidelnou, válcovitou morfologii a mají větší a jednotnější průměr.

- **Vliv molekulové hmotnosti polymerního roztoku**

Molekulová hmotnost polymeru může mít významný účinek na reologické vlastnosti, elektrickou vodivost, dielektrickou pevnost a na povrchové napětí roztoku. Vlákenný průměr se zvyšuje s molekulovou hmotností a koncentrací zvlákňovaného polymerního roztoku. Při nízké molekulové hmotnosti a koncentraci vlákna vykazují kruhový příčný řez. Plochá vlákna byla pozorována při vysokých molekulových hmotnostech a koncentracích.

- **Vliv povrchového napětí polymerního roztoku**

Redukcí povrchového napětí polymerního roztoku mohou být získaná polymerní vlákna bez korálkových defektů. Povrchové napětí je funkcí složení rozpouštědla a je

jen zanedbatelně závislé na polymerní koncentraci. Různá rozpouštědla mohou přispívat různým povrchovým napětím.

- **Vliv procesní vzdálenosti válec – kolektor**

S rostoucí vzdáleností válec – kolektor se snižuje průměr vláken. Což platí pro vlákna zvlákněna při různých koncentracích, elektrických potenciálech a rychlostech toku.

- **Vliv obsahu aditiv v polymerním roztoku**

Přidáním nějakého aditiva do polymerního roztoku může také mít za následek vlákna bez korálových defektů. Přidáním soli má za následek vyšší hustotu náboje na povrchu proudu roztoku během elektrostatického zvláknování [11].

2.3.4. Nanovlákná

Nanovlákná jsou vlákna submikronových průměrů, materiálem s velkou variabilitou vlastností určených strukturou a použitým polymerem. Velký měrný povrch a velmi malý průměr póru nanovláknenné vrstvy způsobuje jejich dobré sorpční a filtrační vlastnosti.

Vlastnosti nanovláken:

- velký měrný povrch
- vysoká pórovitost a malé velikosti pórů
- submikronové průměry vláken
- transparentnost – průměry nanovláken jsou výrazně menší než vlnová délka světla, což činí nanovlákná neviditelná pod optickým mikroskopem
- vynikající mechanické vlastnosti v poměru k jejich váze
- vlákna mohou rozptýlit nebo udržet elektrostatický náboj v závislosti na elektrických vlastnostech materiálu.

Potenciální aplikace: použití v nejrůznějších oblastech, které zahrnují filtraci, ochranné oděvy pro armádu – chemická a mikrobiální ochrana, bio-medicální aplikace jako jsou obvazové materiály umožňující transport léčiv, solární panely, světelné panely, zrcadla pro vesmírný výzkum, aplikace pesticidů, substráty pro imobilizaci enzymů, strukturní elementy pro umělé orgány a kompozity.

SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

- Sít'ování polymerů rekombinací radikálů.
- UV a gama záření.
- Metody hodnocení zesít'ování.
- PEO a jeho vlastnosti.
- Elektrostatické zvlákňování PEO, nanovlákná.

CÍL EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

- Příprava filmů z PEO a jejich následné stabilizování proti rozpouštění ve vodě pomocí UV záření.
- Testování různých UV iniciátorů.
- Vliv rozpouštědla na stupeň zesít'ování.
- Hodnocení stability PEO filmů ve vodě.
- Příprava nanovláknenné vrstvy z PEO – zvlákňování.
- Stabilizování nanovláknenných vrstev proti rozpouštění ve vodě UV a gama zářením.
- Hodnocení nanovláknenných vrstev dle stability v destilované vodě.
- Hodnocení nanovláknenných vrstev pomocí SEM.
- IČ spektrum zesítěné nanovláknenné vrstvy.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

3.1.1. Polyethylen oxid (PEO)

Experimenty jsou prováděny s polyethylenoxidem o různých molekulových hmotnostech (100 000, 200 000, 400 000 g/mol) firmy Aldrich.

PEO je ve formě bílého vysoce krystalického prášku, teplota tání 62 - 65°C, teplota skelného přechodu je -55°C. Hustota je 1,15 do 1,26 g/m³. PEO je rozpustný ve vodě a v několika dalších organických rozpouštědlech, např. v chloroformu, methanolu, tetrahydrofuranu, atd. Je netoxický a nedráždivý, proto je velmi vhodný pro farmaceutické a kosmetické produkty.

3.1.2. Chloroform

Chloroform (trichlormethan), je bezbarvá těkavá, avšak nehořlavá kapalina charakteristického nasládlého zápachu.

Molární hmotnost	119,378 g/mol
Teplota tání	-63,6 °C
Teplota varu	61,1 °C
Hustota	1,48 g/cm ³ (25 °C)
Rozpustnost ve vodě	7,95 g/l (25 °C)

Molekulární geometrie CHCl₃

Molekula chloroformu má jednu trojčetnou osu symetrie a tři roviny symetrie. Protože nemá střed symetrie, je vzhledem ke značné polaritě vazeb C—Cl celá molekula polární. Díky tomu je chloroform velmi dobrým rozpouštědlem zejména tuků. Kromě toho polarita vazeb C—Cl způsobuje, že vodíkový atom molekuly chloroformu je značně reaktivní.

Použití

Koncem 19. století byl chloroform používán při operacích jako inhalační anestetikum, po zjištění nežádoucích účinků chloroformu byl tento postup opuštěn.

Dnes je používán v chemickém průmyslu hlavně při výrobě chladicího média pro ledničky a klimatizace, freonu R-22 (chlordifluormethan, CHClF_2). Je také surovinou pro výrobu řady dalších organických sloučenin, např. aromatických aldehydů. Chloroform se též používá jako rozpouštědlo v chemické laboratoři, ve farmaceutickém průmyslu a při výrobě pesticidů, nátěrových hmot.

Zdravotní rizika

Jako většina halogenovaných uhlovodíků patří i chloroform mezi látky potenciálně ohrožující ozónovou vrstvu. Vzhledem k jeho vysoké specifické hmotnosti v plynném skupenství je však méně nebezpečný než freony, které se snadněji dostávají do vysokých vrstev atmosféry [22].

Vzhledem k vysoké toxicitě pro vodní organismy je nebezpečnou látkou z hlediska znečištění vodních toků odpadními vodami z podniků, které chloroform používají.

3.1.3. Methanol

Methanol je nejjednodušší alifatický alkohol. Je to bezbarvá, alkoholicky páchnoucí kapalina, neomezeně mísitelná s vodou. Je těkavý, hořlavý a silně jedovatý.

Molární hmotnost	32,042 g/mol
Teplota tání	-97,7 °C (175,5 K)
Teplota varu	64,7 °C (337,8 K)
Hustota	0,7910 g/cm ³
Měrné teplo	2495 J.kg/K

Methanol má širokou škálu použití, mj. jako:

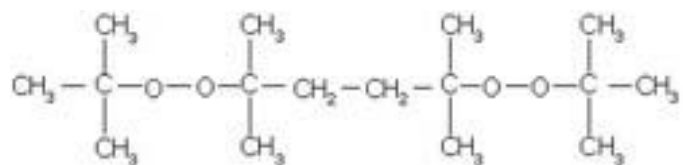
- rozpouštědlo
- přísada do nemrznoucích směsí
- přísada do pohonných látek nebo jako samostatná pohonná látka (zejména u přeplňovaných spalovacích motorů)
- jako surovina pro výrobu jiných organických látek, např.:
 - formaldehydy

- kyseliny mravenčí
- dimethylether (ekologický hnací plyn pro aerosolové spreje)
- výhledově se uvažuje i o jeho použití v palivových článcích

3.1.4. UV iniciátory

3.1.4.1. Luperox 101

2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan

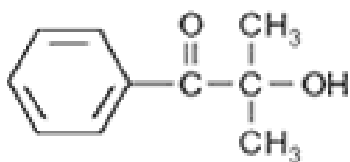


Obr. 2 Chemický vzorec Luperox 101

Luperox 101 je bifunkční alifatický peroxid poskytující mnoho aktivních, volných radikálů. Molekulová hmotnost je 290.45 g/mol a hustota (20°C) je 0,870 g/cm³. Ve vodě silně snižuje povrchové napětí vody a není v ní rozpustný. Je rozpustný v chloroformu, methanolu a tetrahydrofuranu [23].

3.1.4.2. Darocur 1173

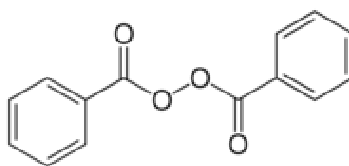
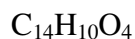
2-Hydroxy-2-methyl-fenyl-propan



Obr. 3 Chemický vzorec Darocur 1173

Jedná se o nejvýznamnější hydroxyalkylfenon využívaný při radikálové polymerizaci pro jeho vysokou reaktivitu. Je to čistá světle žlutá nízko molární kapalina při pokojové teplotě, teplota tání je 4 °C, teplota varu je 80-81°C. Nejlépe absorbuje UV světlo o vlnové délce 245, 280, 331 nm [24]. Je rozpustný ve vodě, chloroformu, tetrahydrofuranu a v methanolu.

3.1.4.3. Dibenzoylperoxid (DBP)



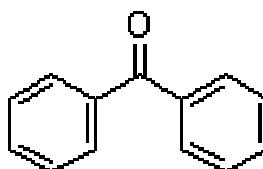
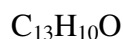
Obr. 4 Chemický vzorec DBP

DBP je bezbarvá až bílá krystalická látka nebo granulát. Používá se jako iniciátor polymerací či katalyzátor organických syntéz.

Pokud je vystaven nárazu, tření nebo zahřívání, může explodovat. Při styku s hořlavými materiály může explodovat nebo se může také vznítit [25].

Bod vzplanutí	106-108°C exploze
Teplota vznícení	50°C
Hořlavost	hoří za vývinu oxidů uhlíku
Hustota	1,334 g/cm ³ při 25°C

3.1.4.4. Benzofenon (BF)



Obr. 5 Chemický vzorec BF

BF je synonymum pro difenylketon. Bílá krystalická látka, teplota tání je 45,5 °C, hustota 1,11 g/cm³, molekulová hmotnost je 182,3 g/mol. Patří mezi aromatické ketony. Je rozpustný v ethanolu, benzenu, tetrahydrofuranu a ve vodě je nerozpustný. Ochoťně reaguje s vhodným vodíkovým donorem a vznikne tak ketyl radikál. Není toxický, má jen slabý dráždivý účinek [26].

Používá se jako fixativum pro těžké parfémy, zvláště do mýdel, při výrobě hypnotik, insekticid. Benzofenon není vhodným světelným stabilizátorem, jeho deriváty však již ano.

3.1.5. Tetra ethyl amonium bromid (TEAB)

Tetra ethyl amonium bromid je bílý krystalický prášek rozpustný ve vodě, methanolu, chloroformu a v chladném roztoku ethanolu 96%. Použitý jako povrchově aktivní látka.

3.1.6. Chlorid sodný

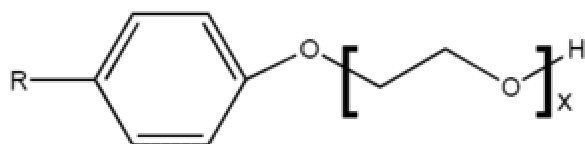
Chlorid sodný (NaCl) je chemická sloučenina, vyskytující se v přírodě v podobě nerostu halitu, známého též pod označením sůl kamenná. Je to velmi důležitá sloučenina potřebná pro životní funkce většiny organismů.

Krystalický chlorid sodný je bezbarvý nebo bílý, průhledný, skelně lesklý, štěpný podle krychle.

Molární hmotnost	58,443
Teplota tání	801 °C
Teplota varu	413 °C
Hustota	2,163 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	35,86 g/100 ml (20 °C)

3.1.7. Triton X-100

1,1,3,3-tetramethylbutyl



Obr. 6 Chemický vzorec Triton X-101

Triton X-101 je neionogenní činidlo, které má hydrofilní polyetylenoxidové jednotky a uhlovodíkovou lipofilní nebo vodu odpuzující skupinu. Je velmi viskózní při laboratorní teplotě. Jeho molekulová hmotnost je 646.85 g/mol.

3.2. Použité zařízení

3.2.1. Zdroj UV záření

3.2.1.1. Rtuťová UV lampa

K experimentu byla hlavně využívána vysokotlaká rtuťová lampa s příkonem 250 W poskytující záření o vlnové délce 254 nm. Nežádoucí ohřev vzorků při UV ozáření byl eliminován pomocí větráku a vymrazené kovové podložky.

3.2.1.2. Deuteriová lampa D200F

Deuteriová lampa D200 (Heraeus Noblelight GmbH) s chladícím pláštěm je určena jako zdroj intenzivního UV záření ve výzkumu a vývoji. Generuje kontinuální záření vlnové délky 160-400 nm.

Deuteriová lampa D200F je elektrodově buzená plynová výbojka. Deuterium je použit jako plnicí plyn. Baňka lampy je z minerálního skla, obsahující žhavené katody, které jsou žhaveny pomocí stejnosměrného nebo střídavého proudu a prstencové anody [18].

Technická data

- | | |
|------------------------------------|--------------------------|
| • výkon el. výboje (regulovatelné) | 120 – 200 W |
| • rozsah spektra | 160 - 400 nm |
| • chladící kapalina | voda pro technické účely |
| • průtok chladící kapaliny | $\geq 0,5$ l/min |

Ozařování může probíhat v inertní atmosféře, v experimentu byla použita dusíková atmosféra. Dusíková atmosféra je zvolena, protože je v ní zaručená vlnová délka 160 – 400 nm. Ozářený vzorek byl dále ponechán v dusíkové atmosféře 24 hodin, aby se mohla reakce úspěšně dokončit.

3.2.2. Nanospider

Nanospider je upravená metoda elektrovlákňování z roztoků polymeru. To znamená, že se využívá silného elektrostatického pole pro tvorbu nanovláken bez využití trysek a polymery jsou ve formě roztoků.

Princip Nanospideru je založen na objevu, že je možné vytvořit Taylorův proud také z tenké vrstvy roztoku polymeru. Při elektrovlákňování se nepoužívají žádné

trysky ani kapiláry pro tvorbu vláken, ale používá se válec. Válec je částečně ponořený v roztoku polymeru a otáčením vynáší na svém povrchu určité množství polymerního roztoku, ze kterého se na vrchní části válce, tvoří Taylorůvy kužely – počátek tvorby nanovláken.

Taylorovy kužely jsou v optimálním případě vytvářeny blízko vedle sebe po celé délce válce, čímž je dosaženo vysoké výrobní kapacity zvlákňování. Proudění roztoků polymeru jsou poté odpařením rozpouštědla přeměňovány a stávají se pevnými nanovláknami před tím, než dosáhnou protější sběrné elektrody.

3.2.3. Elektronový mikroskop VEGA

Vega TS 5130 je rastrovací elektronový mikroskop. Jeho základní funkcí je získání zvětšeného obrazu zkoumaného objektu pomocí sekundárního elektronu, který je snímán sondou a dále převáděn na videosignál.

Rozlišení	3,5 nm
Zvětšení	20 – 20 000
Urychlovací napětí	0,5 – 30 kV
Dosahovaný tlak	$5 \cdot 10^{-3}$ Pa

3.3. Sítování filmů UV zářením

Cílem experimentu bylo stanovit optimální sítovací podmínky pro stabilizaci PEO, tj. čas ozáření, optimální vzdálenost filmů od zdroje záření, koncentraci a typ UV iniciátoru. Takto nalezené optimální podmínky pro sítování PEO ve formě filmů byly následně aplikovány na nanovláknennou vrstvu.

Optimální podmínky byly posuzovány podle stupně rozpustnosti filmů v destilované vodě. Za optimální podmínky sítování byly stanoveny takové, při níž vzorky byly ve vodě zcela nerozpustné, pouze botnaly. Vytvořené filmy byly v prvních pokusech ozářeny UV světlem z deuteriové lampy D200F o vlnové délce v rozsahu 160 – 400 nm v dusíkové atmosféře. V dalších experimentech byl osvit prováděn rtuťovou lampou za vlnové délky 254 nm na vzduchu.

Hledání optimálních podmínek zesítování je pro přehlednost rozdělen podle druhu rozpouštědla polymeru.

Do silikonových matric na kovové desce byl dávkován polymerní roztok, každé dávkování bylo zcela jiné, protože viskozita a hustota roztoku se lišila použitým rozpouštědlem i molekulovou hmotností PEO. Na viskozitu roztoku měl vliv i UV iniciátor. Matrice s polymerním roztokem byly sušeny v digestoři, při laboratorní teplotě se vytvořil film sražený v příčném směru. Sušením při zvýšené teplotě se výrazně zlepšily mechanické vlastnosti i vzhled filmu. Další velmi výrazný vliv na tvorbu filmu má použité rozpouštědlo.

3.3.1. Vliv rozpouštědla na filmotvornost

Významný vliv na filmotvornost má druh rozpouštědla, zejména chloroform, který ovlivňuje jeho strukturu. Film, vytvořený z roztoku PEO v chloroformu, může být ovlivněn teplotou sušení, koncentrací roztoku a molekulovou hmotností PEO.

Sušením za normální teploty vznikl film velmi křehký a nerovnoměrně soudržný. Při zvýšené teplotě sušení na 60°C, které probíhalo v laboratorní sušárně, se stal film celistvý, pevný, soudržný bez zřetelné srážlivosti v příčném směru. Vyšší molekulová hmotnost PEO pozitivně ovlivnila kompaktnost vzniklých filmů, a to i za normální teploty, nežádoucí srážlivost v příčném směru byla zanedbatelná. Filmy s vyšší koncentrací (20%) polymeru se značně sráží v příčném směru.

Při přípravě filmů z vodného roztoku PEO nebyl pozorován tak zřetelný vliv rozpouštědla na vlastnosti filmu, jako tomu bylo při použití chloroformu. Vliv koncentrace a molekulové hmotnosti PEO se téměř vůbec neprojevil. Nižší teplota sušení (20°C) způsobila zkroucení relativně pevného a soudržného filmu.

Methanolový roztok PEO má velmi nízkou viskozitu, film vytvořený z tohoto roztoku je velmi tenký, křehký, ale celistvý a ohebný.

Ze směsi rozpouštědel chloroformu a 40% etanolového roztoku v poměru 1 : 3 vznikl film nesoudržný a velmi křehký.

Tloušťka připravených filmů se pohybovala v intervalu 0,3 – 0,5 mm.

3.3.2. UV iniciátory

Pro iniciaci síťování PEO byly testovány čtyři různé iniciátory

- Luperox 101 – 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan
- Darocur 1173 – 2 hydroxy 2 methyl propiofenon

- Benzofenon
- Dibenzoylperoxid

PEO je rozpustný ve vodě, avšak z testovaných UV iniciátorů je rozpustný ve vodě jen Darocur, proto se hledala další rozpouštědla, ve kterých jsou i ostatní UV iniciátory rozpustné a dané rozpouštědlo je zároveň rozpouštědlem pro PEO. Testovány byly chloroform, methanol, tetrahydrofuran, roztok ethanolu (66,3 % a 40 hmot.%). Výsledky jsou uvedeny v tabulce č.4. Chloroform, tetrahydrofuran (THF) se zde projevil jako nejlepší rozpouštědla. Rozpustnost PEO v THF je problematická, probíhá při 25°C, ale teplota srážení je již při 18°C. V methanolu není rozpustný jen dibenzoylperoxid, v roztocích ethanolu není rozpustný žádný z testovaných UV iniciátorů.

	Darocur	Luperox	BF	DBP
voda	ano	ne	ne	ne
chloroform	ano	ano	ano	ano
tetrahydrofuran	ano	ano	ano	ano
methanol	ano	ano	ano	ne
lihový roztok 66,3%	ne	ne	ne	ne
lihový roztok 40%	ne	ne	ne	ne

Tab. č. 4 Rozpustnost UV iniciátoru v různých rozpouštědlech

3.3.3. Film z roztoku PEO v chloroformu

Pro síťování UV zářením byl vytvořen film z 5 hmot.% roztoku PEO v chloroformu. Filmy jsou rozděleny podle molekulové hmotnosti PEO.

3.3.3.1. PEO – molekulová hmotnost 100 000 g/mol

Neozářené filmy PEO + různé druhy iniciátoru při koncentraci 1 hmot.% se rozpustily v destilované vodě do 10 minut. S klesající koncentrací UV iniciátoru se rozpustnost filmů urychlila. Rozpustnost filmů s obsahem benzofenonu byla rychlejší než u filmů s obsahem ostatních UV iniciátorů.

Referenčním vzorkem byl neozářený film z PEO bez UV iniciátoru, který se rovněž rozpustil v destilované vodě. Rychlost rozpouštění je ovlivněna koncentrací roztoku PEO, testovány byly filmy připravené z 5, 10, 20 hmot.% roztoku. Se zvyšující se koncentrací roztoku PEO se filmy rozpouští pomaleji.

- **Film ozářen deuteriuovou lampou (dusíková atmosféra)**

Ozáření probíhalo při laboratorních podmínkách, v dusíkové atmosféře a při vlnových délkách 160 až 400 nm. Vzorek byl po ozáření ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 24 hodin. Při hledání optimálních podmínek zesíťování PEO se měnila vzdálenost zdroje od vzorku, doba ozáření a koncentrace UV iniciátoru.

- **vzdálenost 5 cm**

Filmy s různými druhy iniciátorů (Darocur, Luperox, benzofenon) při jejich koncentraci 0,5 hmot.% se rozpustily v destilované vodě i po 30 min. ozáření, během několika minut. Rychlost rozpuštění ozářených filmů byla větší než neozářených.

- **vzdálenost 2 cm**

Filmy s obsahem 0,5 hmot.% a 1 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox, benzofenon, dibenzoylperoxid) ozářené v časech 15, 30, 45, 60 min. se rozpustily v destilované vodě.

Rozpouštění probíhalo rychle, nejdéle odolával čistý film bez UV iniciátoru.

- **Filmy ozářené rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Ozařování probíhalo při konstantní vzdálenosti 3 cm. Filmy o koncentraci 0,5 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox, benzofenon, dibenzoylperoxid) byly ozářeny v různých časech. Filmy ozařované v časech 5, 10, 15 min. se po vložení do destilované vody nerozpustily během několika následujících dnů. Jako nejúčinnější UV iniciátor pro PEO se jeví benzofenon, dibenzoylperoxid, pak následuje Luperox, a jako nejméně účinný byl vyhodnocen Darocur. Ozářený film bez UV iniciátoru se rozpustil v destilované vodě do 5 min.

Při 15-ti minutovém ozařování již pravděpodobně dochází k degradaci polymerního filmu. Po tomto ozáření se filmy s obsahem Luperoxu a Darocuru rozpouštěly do 15 minut. Zkrácením času ozáření na 1, 2 minuty se však již nepodařilo zesíťovat polymerní film.

3.3.3.2. PEO – molekulová hmotnost 200 000 g/mol

Filmy PEO s molekulovou hmotností 200 000 g/mol byly ozářeny jen rtuťovou lampou při konstantní vzdálenosti 3 cm. Filmy s koncentrací 0,5 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox, benzofenon, dibenzoylperoxid) byly ozářeny po dobu 5, 2, 1 min.

Film s obsahem Darocuru se v destilované vodě rozpustil do několika minut, ostatní filmy se nerozpustily po dobu několika dnů. Jako nejvýhodnější UV iniciátor byl vyhodnocen dibenzoylperoxid, film byl velmi nabitný a tuhý. Ozářený film bez UV iniciátoru se nerozpustil do několika dnů, tento film byl však velmi tenký.

Cílem bylo minimalizovat účinnou dobu ozáření, proto byla doba ozařování snížena na 30 s, filmy se však po vložení do destilované vody rozpustily do 10 min. Optimální čas ozáření filmů je 1 min.

3.3.3.3. PEO – molekulová hmotnost 400 000 g/mol

Filmy PEO s molekulovou hmotností 400 000 g/mol byly ozářeny rtuťovou lampou v konstantní vzdálenosti 3 cm. Filmy o koncentraci 0,5 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox, benzofenon, dibenzoylperoxid) byly ozářeny po dobu 5, 2, 1 min.

Film s obsahem Darocuru se v destilované vodě rozpustil do několika minut, ostatní filmy se nerozpustily po dobu několika dnů. Nejvýhodnějším UV iniciátorem se jevil benzofenon. Ozářený film bez UV iniciátoru se nerozpustil do několika dnů, tento film byl velmi tenký, ale uchopitelný.

Zkrácená doba ozáření na 30 s se u filmů vytvořených z PEO s molekulovou hmotností 400 000 g/mol po vložení do destilované vody projevila pozvolným rozpouštěním do 1 hod. Nejméně výhodný se projevil UV iniciátor Darocur a dibenzoylperoxid, filmy s obsahem těmito UV iniciátory se rozpustily do 15 min.

3.3.3.4. Diskuze výsledků

Iniciace síťovací reakce zářením z deuteriové UV lampy v dusíkové atmosféře byla zcela neefektivní ve srovnání s výsledky průběhu síťovací reakce pomocí rtuťové lampy. Následně bylo potvrzeno proměřením spekter specialistou KF (doc. Šulc), který zjistil že deuteriová lampa neposkytuje záření garantovaných vlnových délek v potřebné intenzitě. Tato UV lampa byla vyreklamována a další experimenty s nanovláknými vrstvami byla prováděny se zcela novou deuteriovou UV lampou. Další ozařování bylo realizováno také pomocí rtuťové lampy na vzduchu, protože vzhledem k rozměrům rtuťové lampy ji nebylo možné umístit do boxu s dusíkovou atmosférou.

Koncentrace UV iniciátoru v polymerním filmu má vliv na hustotu příčných vazeb a tím na tuhost nabitného filmu. Ale i 0,5 hmot.% obsahu UV iniciátoru lze považovat za dostačující pro zesílení polymerního filmu.

Výsledkem porovnání intenzity zesíťování polymerních filmů z hlediska výše molekulové hmotnosti je takové, že s rostoucí molekulovou hmotností PEO roste intenzita zesíťování, zlepšují se mechanické vlastnosti filmu. S vyšší délkou makromolekuly polymeru vznikají nejen příčné kovalentní vazby, ale uplatňují se i mechanické zapleteniny. Film, vytvořený z polymeru s vyšší molekulovou hmotností vykazuje po zbotnění ve vodě lepší mechanické vlastnosti.

Časový faktor má velký vliv na zesíťování polymerního filmu. Optimální délka ozařování je 2 min, všechny testované UV iniciátory jsou účinné. Kratší časy ozařování lze také použít, ale výsledný nabotnalý film není dostatečně tuhý. Delší časy ozařování, tj. více než 15 min, mají degradující vliv na film, již při tomto kritickém čase se filmy s obsahem Luperoxu a Darocuru rozpouštěly do 10 min, s obsahem benzofenonu a dibenzoylperoxidu se však nerozpustily.

Potřebná doba ozáření pro vyvolání reakce je ovlivněna tloušťkou filmu. Doytcheva a spol. popisuje [15], že vzorky PEO filmů o tloušťce 200 – 250 nm lze úspěšně zesíťovat ozařováním UV zářením po dobu 40 min. Vzorky tohoto experimentu o tloušťce 0,5 mm byly úspěšně zesíťovány ozařováním po dobu 2 min.

3.3.4. Film z roztoku PEO v chloroformu + ethanolu (1:3)

Pro zlepšení podmínek při zvlákňování se významně projevilo přidání množství ethanolu, který snížil rychlost odpařování chloroformu viz. kapitola č. 3.4.

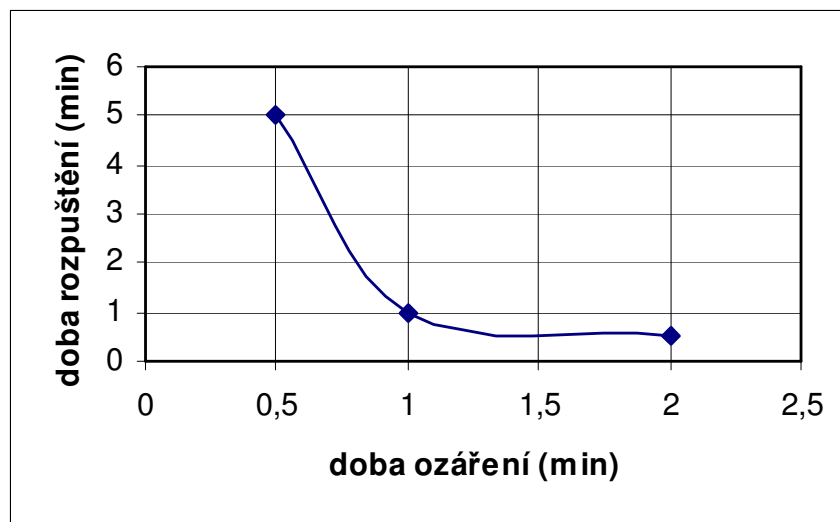
Filmy o molekulové hmotnosti 200 000 g/mol byly ozářeny rtuťovou výbojkou ze vzdálenosti 3 cm. Filmy vytvořené z roztoku PEO s obsahem benzofenonu v koncentraci 1 hmot.% byly ozářeny v časových intervalech 2, 1, 0,5 min.

Tyto filmy se v destilované vodě rozpustily, ve vzorcích nedošlo k zesíťování, ale projevila se zde časová závislost rozpustnosti na délce ozařování. S kratším časem ozáření se prodloužila doba rozpouštění filmu, film ozářen 2 min se rozpustil téměř okamžitě na rozdíl od filmu ozářeného pouze 30 s, kde doba rozpouštění trvala přibližně 5 min, (viz graf č. 1.).

Filmy vytvořené z roztoku PEO rozpuštěného ve směsi rozpouštědel se účinkem UV záření nezesíťovaly. Stopy odpařeného ethanolicko-vodného roztoku má pravděpodobně významný vliv na rozpustnost filmu. Účinnost benzofenonu je zde zpochybněna vzhledem k předchozímu úspěšnému zesíťování. Přítomnost vzdušného kyslíku při ozařování má vliv na strukturu benzofenonu, napomáhá stabilizaci radikálu a

podporuje oxidaci. Rychlost oxidace polymeru je urychlena zvýšenou teplotou a působením UV záření.

Z grafu č. 1 vyplývá, že s klesající dobou ozařování se snižuje rozpustnost filmů ve vodě, možným zkrácením doby ozařování by došlo k zesítnění filmu.



Graf č. 1 Časová závislost rozpustnosti ozařovaných filmů

3.3.5. Film z roztoku PEO ve vodě

Velice vhodným rozpouštědlem pro PEO je destilovaná voda, ale rozpustnost testovaných UV iniciátorů ve vodě je omezena jen na Darocur.

3.3.5.1. PEO – molekulová hmotnost 200 000 g/mol

- **Film ozářen deuteriuovou lampou (dusíková atmosféra)**

Rychlost rozpuštění neozařených filmů byla přibližně stejná jako u ozářených filmů. Ozářený film bez obsahu UV iniciátoru se rozpouštěl pomaleji (až 20 min), než film s obsahem Darocuru, což je dvojnásobně delší doba.

- **vzdálenost 5 cm**

Film s obsahem 0,5 hmot. % UV iniciátoru Darocurem a čistý PEO film byl ozářen po dobu 30 min. Filmy se po vložení do destilované vody pozvolna rozpouštěly do 5 min.

- **vzdálenost 2 cm**

Film s obsahem 0,5 % UV iniciátoru Darocurem a čistý PEO film byl ozářen po dobu 30 min. Filmy se po vložení do destilované vody pozvolna rozpouštěly po dobu 20 min. Pomaleji se rozpouštěl film bez obsahu UV iniciátoru.

- **Film ozářen rtuťovou výbojkou (na vzduchu)**

Ozařování probíhalo v konstantní vzdálenosti 3 cm. Filmy PEO bez obsahu UV iniciátoru a s obsahem 0,5 hmot.% UV iniciátoru Darocuru byly ozářeny v různých časech 2, 5, 10 min.

Filmy bez UV iniciátoru se s různým časem ozáření pozvolna rozpustily do 30 min. Naopak filmy s obsahem 0,5 hmot.% UV iniciátoru Darocuru po vložení do vody projevíly známky zesítnění. Optimální délka ozáření je 10 min, film se nerozpustil do dvou dnů. S klesající dobou ozařování klesala i stabilita zesítnění, filmy byly velmi tenké a téměř průhledné, rozpustily se do dvou hodin.

3.3.5.2. PEO – molekulová hmotnost 400 000 g/mol

- **Film ozářen deuteriuovou lampou (dušíková atmosféra)**

- **vzdálenost 5 cm**

Film PEO bez obsahu UV iniciátoru byl ozářen po dobu 30 min. Film se po vložení do destilované vody pozvolna rozpouštěl do 5 min.

- **vzdálenost 2 cm**

Film PEO bez obsahu UV iniciátoru byl ozářen po dobu 30 min. Film se po vložení do destilované vody rozpustil do 5 min.

- **Film ozářen rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Ozařování probíhalo v konstantní vzdálenosti 3 cm. Film PEO bez obsahu UV iniciátoru byl ozářen v různých časech 2, 5, 10 min.

Všechny tyto filmy na rozdíl od předchozích experimentů ve vodě nabotnaly a nerozpustily se po dobu dvou dnů.

3.3.5.3. Diskuze výsledků

Tak jako u síťování filmů vytvořených z roztoku PEO v chloroformu se zde potvrdila neúčinnost deuteriuové UV lampy.

Účinnost UV iniciátoru Darocuru v tomto experimentu byla potvrzena, na rozdíl od předchozího experimentu, kde se Darocur jevil jako bezvýznamný.

Srovnáním stability filmů vytvořených z PEO o různé molekulové hmotnosti bylo zjištěno, že film z roztoku PEO (M_w 400 000 g/mol) byl zesíťen bez obsahu UV iniciátoru na rozdíl u filmu z PEO (M_w 200 000 g/mol). S rostoucí hodnotou molekulové hmotnosti se zvyšuje podíl fyzikálních zapletenin, což se pozitivně projeví na stabilitě filmu.

Optimální doba ozáření filmů z PEO (M_w 400 000 g/mol) jsou 2 min. Film je dostatečně pevný, stabilita filmů ponořených ve vodě (48 hod) je dobrá. U filmů z PEO (M_w 200 000 g/mol) je situace jiná, film ozářen pouhými 2 min se sice nerozpustí do dvou dnů, ale je velmi tenký. Nabotnalý a pevný film při této molekulové hmotnosti lze získat delším ozářením a to 10 min.

3.3.6. Film z roztoku PEO v methanolu

Další rozpouštědlo PEO bylo zvoleno pro zlepšení podmínek při zvlákňování. Filmy z PEO o molekulové hmotnosti 200 000, 400 000 g/mol byly ozářeny jen rtuťovou lampou při konstantní vzdálenosti 3 cm.

Film z PEO (M_w 200 000 g/mol) bez obsahu UV iniciátoru byl ozařován po dobu 2 min. Tento film ve vodě vykazoval všechny stopy zesíťování, nabotnal, zvětšil svůj objem a nerozpustil se během 24 hod. Film z PEO (M_w 400 000 g/mol) rovněž bez obsahu UV iniciátoru byl ozářen 1 min, ve vodě se projevila stabilita stejná jako u předchozího filmu.

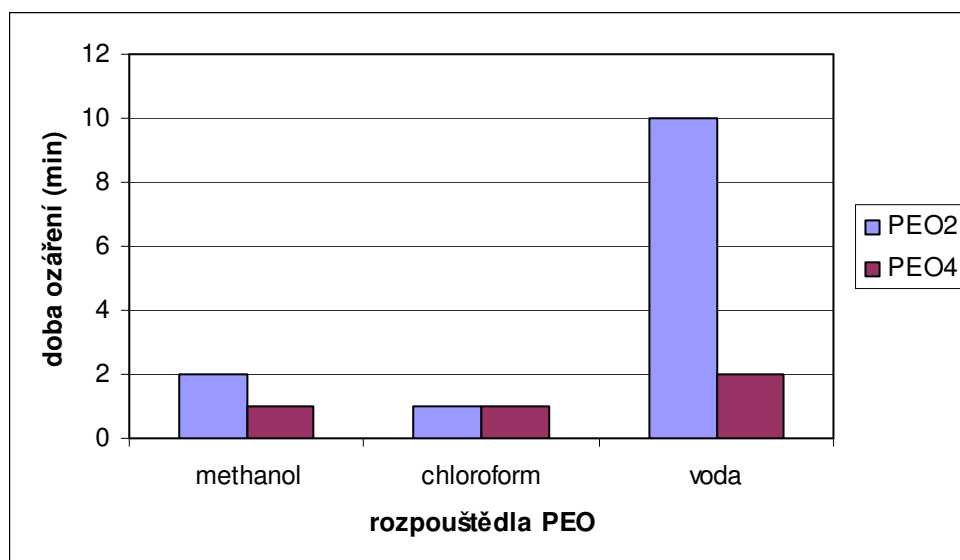
3.3.7. Diskuze výsledků

Úspěšné zesíťení filmů z PEO bylo provedeno po iniciaci rtuťovou UV lampou při vlnových délkách 254 nm, ve vzdálenosti vzorků od zdroje světla 3 cm.

Jako nejvhodnější UV iniciátor se projevil benzofenon a dibenzoylperoxid. Ve vodném roztoku se také Darocur projevil jako účinné síťovadlo. Postačující koncentrace UV iniciátoru v polymerním filmu je 0,5 hmot.%.

Při použití PEO s vyšší molekulovou hmotností se více uplatňují při stabilizaci filmu proti rozpouštění zapleteniny mezi makromolekulami a fyzikální vazby. Ozářené filmy bez obsahu UV iniciátoru s vyšší molekulovou hmotností (400 000 g/mol) jsou stabilní v destilované vodě minimálně 24 hod.

Pro různá rozpouštědla PEO byla nalezena optimální délka ozařování (viz graf č. 2). Pro film vytvořený z roztoku PEO v chloroformu postačí k zesíťování 1 min, stabilita filmu z roztoku methanolu závisí na molekulové hmotnosti polymeru. Pro PEO s molekulovou hmotností 200 000 g/mol je dostačující 2 min ozařování a pro PEO s molekulovou hmotností 400 000 g/mol jen 1 min. Pro film vytvořený z vodného roztoku se také optimální čas ozáření liší dle molekulové hmotnosti a to daleko více než při použití methanolu jako rozpouštědla pro PEO. PEO s molekulovou hmotností 200 000 g/mol potřebuje k zesíťování 10 min, zatímco PEO s molekulovou hmotností 400 000 g/mol jen 2 min. Rozdíl v intenzitě zesíťování je možné vysvětlit tak, že u delší makromolekuly vznikají i fyzikální vazby mezi segmenty řetězce, což se projeví zvýšením stability filmu ve vodném prostředí.



Graf č. 2 Minimální doba efektivního ozáření filmů PEO pro různá rozpouštědla

3.4. Zvlákňování PEO

Roztok PEO jako jeden z vodorozpustných polymerů je velmi dobře zvlákňitelný jak čistý, tak i ve směsi s jinými polymery. Z vodného roztoku lze zvlákňit PEO s molekulovou hmotností 200 000, 400 000 g/mol, důležitá je úprava vodivosti nasyceným roztokem NaCl. Optimální výše molekulové hmotnosti je 200 000 g/mol a zároveň nižší molekulová hmotnost umožňuje zvlákňit i vyšší koncentraci roztoku. Snížení povrchového napětí bylo provedeno pomocí Tritonu X-100, který velmi intenzivně ovlivnil zvlákňování. Zvlákňování probíhá při napětí 50 – 54 kV, vzdálenost válečku od sběrného roštu je 10 cm. Zvýšená teplota prostředí (30°C) rovněž pozitivně ovlivňuje zvlákňování.

Zvlákňování PEO o molekulové hmotnost 200 000 g/mol z chloroformu není již tak bezproblémové jako z vody. Chloroform byl zvolen, protože všechny testované UV iniciátory jsou v něm rozpustné. Úprava vodivosti se provádí pomocí nasyceného roztoku tetraethylamoniumbromidu (TEAB), NaCl je nerozpustný v chloroformu a nedá se tedy použít. V prvních chvílích zvlákňování vzniká celistvá, silná vrstva. Chloroform je velmi těkavá látka a na válečku se rychle odpařuje, po chvíli vzniká gel ze kterého již vlákna nevznikají. Dodatečné maximální ředění chloroformem není účinné.

Přídavek malého množství 40 hmot.% ethanolicko-vodného roztoku vyvolalo intenzivní průběh zvlákňování při napětí 54 kV, v 10 cm vzdálenosti válečku od sběrného roštu. Ethanolicko-vodný roztok snížil vypařování chloroformu a vznikla tak silná vrstva nanovláken s dobrými mechanickými vlastnostmi, lehce sejmutelná z podkladové netkané textilie. V ethanolicko-vodném roztoku není rozpustný žádný z uvedených UV iniciátorů a PEO jen při 45°C. Mezní mísitelnost chloroformu a ethanolicko-vodného roztoku, ve kterém jsou rozpustné UV iniciátory je 1 : 3 ve prospěch ethanolicko-vodného roztoku, míseno objemově (hmotnostně 1 : 1,6). Tato směs rozpouštědel vyřešila zvlákňování PEO z chloroformu.

Zdůvodnění vhodnosti této směsi se dá vysvětlit pomocí hodnoty Hildebrandova parametru rozpustnosti (δ). Mleziva [16] uvádí, že takové rozpouštědlo, jehož parametr rozpustnosti bude shodný s parametrem rozpustnosti polymeru, bude z hlediska rozpouštěcí schopnosti nejvýhodnější. Jednoduchým výpočtem podle hmotnostního zastoupení obou rozpouštědel se dá spočítat výsledná hodnota směsi rozpouštědel (chloroform / ethanol), která činí $23,4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Tato hodnota parametru rozpustnosti je výrazně bližší hodnotě δ pro PEO $19,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ než hodnota δ pro methanol $29,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Dle parametru rozpustnosti je ovšem nejvhodnějším rozpouštědlem chloroform s parametrem rozpustnosti $\delta = 19,0 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.

Komplikované zvlákňování PEO z chloroformu vedlo k hledání dalších rozpouštědel PEO, ve kterých by byly rozpustné UV iniciátory a zvlákňování by bylo možné. Methanol se projevil jako úspěšné rozpouštědlo PEO a UV iniciátorů, jediný dibenzoylperoxid v něm nelze rozpustit. Nevýhodou je však velmi malý teplotní interval rozpustnosti viz tab. č. 3 kapitola 2.2.3. Viskozita roztoku je nízká, přesto je roztok s koncentrací 5 hmot.% zvláknitelný. Vznikají velmi jemná vlákna při napětí 37 kV.

3.5. Sítování nanovláken UV zářením

Elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků vyžaduje sítovací reakci jako nezbytně další krok pro stabilizaci nanovláken proti rozpuštění. Vytvořené nanovlákněné vrstvy byly následně ozářeny UV zářením. Hledání optimálních podmínek zesítování je pro přehlednost rozdělen rovněž podle druhu rozpouštědla polymeru jako u předchozích filmů.

Pro iniciaci sítování nanovlákněné vrstvy byly testovány čtyři různé iniciátory: Luperox 101, Darocur 1173, benzofenon, dibenzoylperoxid. Žádný z testovaných UV iniciátorů neměl negativní vliv na zvlákňování. Přesto byl vybrán UV iniciátor, který se nejlépe osvědčil u sítování polymerních filmů a to benzofenon.

Ozařování UV světlem bylo prováděno nejprve pomocí deuteriuové lampy chlazené vodou a později rtuťové lampy. Osvit rtuťovou lampou byl chlazen studeným proudem vzduchu vytvořen pomocí větráčku a předem vychlazené podkladové desky. Pokud nebyla vlákněná vrstva chlazená roztavila se a vznikl film.

Orientační hodnocení účinnosti sítovací reakce bylo prováděno ponořením vzorku nanovlákněné vrstvy do destilované vody při laboratorní teplotě na definovanou dobu, po vyjmutí a usušení byla vrstva hodnocena pomocí elektronového mikroskopu.

3.5.1. Nanovlákněná vrstva z roztoku PEO v chloroformu

3.5.1.1. Nanovlákněná vrstva z PEO 100 000 g/mol

- **Nanovlákněná vrstva ozářena deuteriuovou lampou (N₂ atmosféra)**

Ozáření probíhalo při laboratorní teplotě 23°C, vlnové délce 160 – 400 nm. Ozáření probíhalo v dusíkové atmosféře, vzorek byl po ozáření ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 24 hod.

Vzorky nanovlákněných vrstev o koncentraci 0,5 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox) byly ozařovány ve vzdálenosti 2 cm. Ozáření probíhalo v různých časech: 30, 15 min.

Vzorky, ozářené po dobu 30, 15 min se po vložení do destilované vody ihned rozpustily nedošlo tudíž k zesítní.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Ozařování probíhalo při konstantní vzdálenosti 3 cm s vlnovou délkou záření 254 nm, chlazeno proudem studeného vzduchu a předchlazené podkladové desky.

Nanovláknenné vrstvy o koncentraci 0,5 hmot.% UV iniciátoru (Darocur, Luperox, benzofenon) a nanovláknenná vrstva bez UV iniciátoru byly ozařovány po dobu 15, 10, 5, 2, 1 min.

Vzorky se po vložení do destilované vody opět okamžitě rozpustily. Porovnáním vzorků nanovláken se vzorky filmů zjistíme, že optimální podmínky pro zesíťování filmů nelze přesně aplikovat na nanovláknenné vrstvy. Důvodem může být velmi malé účinné procento UV iniciátoru. Pomocí IČ spektroskopie se nepodařilo prokázat přítomnost UV iniciátoru v nanovláknenné vrstvě ani v připravených filmech. Vysvětlení lze hledat ve skutečnosti, že tyto koncentrace jsou pod citlivosti přístroje. V případě nanovláken je nezodpovězenou otázkou, zdali se UV iniciátor dostává ve stejné koncentraci, jaká je v roztoku, v průběhu elektrostatického zvlákňování do vláken.

Dalším možným důvodem je různé uspořádání makromolekul v nanovláknenné vrstvě a filmu. Ve filmu jsou makromolekuly nahodile uspořádány na rozdíl od nanovláknenné vrstvy, kde jsou převážně v paralelním uložení, a tak se neuplatní stabilizující efekt zapletenin.

3.5.1.2. Nanovláknenná vrstva PEO 200 000 g/mol

- **Nanovláknenná vrstva ozářena deuteriuovou lampou**

Ozáření probíhalo při laboratorních podmínkách a o vlnové délce 160 – 400 nm, ve vzdálenosti 5 cm od zdroje v dusíkové atmosféře, vzorek byl po ozáření ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 10 min.

Vzorky nanovláknenných vrstev o koncentraci 1 hmot.% UV iniciátoru benzofenonu byly ozařovány v různých časech: 60, 30, 15, 5 s.

Všechny vzorky se po vložení do vody rozpustily, nedošlo ke stabilizaci vláken. Vzorek nanovláknenné vrstvy ozářen 15 s odolával nejdéle a to 1,5 hod, nevznikl pružný jemný film, ale jen málo nabotnalá vrstva postupně se rozpadající na menší kousky, které se pomalu rozpouštěly.

Zesíťování vrstvy probíhá jen tehdy je-li absorbováno UV záření o určité vlnové délce. Například vazba C-C absorbuje záření o vlnové délce 195 nm a 230 nm až 250 nm. Ozařováním těmito vlnovými délkami jsou indukovány fotochemické reakce. Absorpcí UV záření se zvětší obsah energie makromolekuly, která se dostává do vyššího energetického stavu. Část této energie je využita na tvorbu volných radikálů, pro iniciaci síťovací reakce.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Nanovláknenná vrstva ozářena v konstantní vzdálenosti 3 cm s 1 hmot.% obsahem UV iniciátoru (benzofenon) byla ozařována po dobu 2, 1, 0,5 min.

Takto ozářena nanovláknenná vrstva po vložení do destilované vody nabotnala, zvětšila svůj objem, změkla a nerozpustila se během 24 hod. Ve všech časech, ve kterých byla vrstva ozařována došlo ke stabilizaci vzorku. Optimální délka osvitu je 30 s. Vzhledem k předchozímu experimentu, kde nanovláknenná vrstva z PEO o molekulové hmotnosti 100 000 g/mol nebyla zesíťena, lze říci, že délka makromolekuly má velmi významný a pozitivní vliv na síťování nanovláken. Na úspěšné zesíťení má dále pravděpodobně vliv zvýšené procento UV iniciátoru benzofenonu, který se jevil u síťování filmů jako velmi výhodný.

3.5.1.3. Diskuze výsledků

Nanovláknenná vrstva z PEO o molekulové hmotnosti 200 000 g/mol byla zesíťena působením UV zářením produkované rtuťovou lampou o vlnové délce 254 nm. Vyhodnocením výsledků předešlých experimentů bylo zjištěno, že významný vliv na stabilizaci vláken má délka makromolekuly, vlnová délka UV záření a zvýšený obsah UV iniciátoru.

Chemické změny v makromolekule způsobuje ta část záření, která je polymerem absorbována. Schopnost absorpce záření polymerem závisí na vlnové délce záření a na chemické struktuře polymeru. Energie absorbovaného záření deuteriové lampy o vlnové délce 250 nm je 10 kJ/mol [18], a to je nedostačující k iniciaci reakce. Energie k rozštěpení vazby např. uhlík – vodík je potřeba 444 kJ/mol, k rozštěpení vazby uhlík - kyslík je potřeba 331 kJ/mol [19].

3.5.2. Nanovláknenná vrstva z roztoku PEO v chloroformu + ethanolu

PEO o molekulové hmotnosti 200 000 g/mol byl rozpuštěn ve směsi rozpouštědel chloroformu a 40% etanolového roztoku, v poměru 1 : 3 ve prospěch ethanolicko-vodnému roztoku. Obsah UV iniciátoru (benzofenon) je 1 hmot.%. Polymerní roztok byl zvlákněn způsobem popsaným v kapitole 3.4.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena deuteriovou lampou**

Ozáření probíhalo o vlnové délce 160 – 400 nm. Ozařování nanovláknenné vrstvy, které probíhalo v dusíkové atmosféře, a po ozáření byl vzorek ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 10 min.

- **vzdálenost 5cm**

Vzorky nanovláknenných vrstev byly ozařovány ve vzdálenosti 5 cm. Ozáření probíhalo v různých časech: 60, 30, 15, 5 s.

Všechny vzorky se po vložení do vody ihned rozpustily. Pravděpodobně došlo k nahodilému štěpení řetězců makromolekul, charakterizované ostrým poklesem délky řetězce a tedy nedošlo k zesítnění.

- **vzdálenost 3 cm**

Vzorky nanovláknenných vrstev o koncentraci 1 hmot.% UV iniciátoru benzofenonu byly ozařovány v časech: 60, 30 s.

Všechny vzorky se po vložení do vody rozpustily, nedošlo ke stabilizaci vláken.

Úspěšným zesíťováním nanovláknenné vrstvy za přítomnosti kyslíku pomocí rtuťové výbojky se také prozkoušelo ozařování deuteriovou lampou bez dusíkové atmosféry. Vzorky nanovláknenných vrstev o koncentraci 1 hmot.% UV iniciátoru benzofenonu byly ozařovány v časech: 60, 30 s. Všechny vzorky se po vložení do vody rozpustily.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Ozáření bylo provedeno ve vzdálenosti 3 cm, po dobu 2, 1, 0,5 min. Vzorky nanovláknenných vrstev obsahovaly 1 hmot.% UV iniciátoru benzofenonu.

Nanovláknenná vrstva se po osvitu stabilizovala, nabotnala a nerozpustila se v destilované vodě několik dnů. Optimální délka ozáření je 1 min, delší 2 min ozařování jen nepatrně zvýšilo stabilitu filmu ve vodě.

Vrstva nanovláken ozářena po dobu 0,5 min odolávala destilované vodě jen 30 min. Porovnáním s vrstvou z roztoku PEO v chloroformu, kde 0,5 min ozářena vrstva se nerozpustila po dobu 24 hod , jde vidět významný vliv zbytků ethanolicko-vodného roztoku v nanovlákech, který pravděpodobně způsobil nestabilitu ve vodě.

3.5.3. Nanovláknenná vrstva roztoku PEO ve vodě

Nanovláknenná vrstva je velmi citlivá na vlhkost, nezesítněná nanovláknena se velmi intenzivně rozpouští již jen při kontaktu s vlhkou pokožkou.

Získání nerozpustné nanovláknenné vrstvy vytvořené z vodného roztoku by bylo vhodné pro další aplikace v biomedicině pro svou netoxicitu a biokompaktibilitu. Proto byly vzorky ozařovány nejen UV zářením, ale také gama zářením.

3.5.3.1. Osvit nanovláknenné vrstvy UV zářením

- **Nanovláknenná vrstva ozářena deuteriovou lampou**

Ozáření probíhalo o vlnové délce 160 – 400 nm v dusíkové atmosféře, vzorek byl po ozáření ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 10 min. Vzorky nanovláknenných vrstev byly ozařovány ve vzdálenosti 5 cm, obsahovaly 1 hmot.% UV iniciátoru (Darocur). Ozáření probíhalo v různých časech: 60, 30 s.

Vzorky se po vložení do vody ihned rozpustily a nedošlo k zesítní vrstvy.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Nanovláknenná vrstva vytvořena z vodného roztoku PEO o molekulové hmotnosti 200 000 g/mol byla ozářena rtuťovou lampou ve vzdálenosti 3 cm. Nanovláknenné vrstvy o 1 hmot. % koncentraci UV iniciátoru (Darocur) a rovněž čistý vzorek nanovláken PEO byly ozařovány po dobu 15, 10, 4, 2 min.

Vzorky po vložení do destilované vody se okamžitě rozpustily, nedošlo tedy k zesítní vzorků jako v předešlých experimentech. Vliv délky makromolekul na zesítní zde není patrný a ani vliv UV iniciátoru se zde neprojevil, tak jako v případě vodných filmů z PEO.

3.5.3.2. Osvit nanovláknenné vrstvy gama zářením

Firmou Alltracel laboratoriem spol. s r.o. se sídlem v Tišnově byly ozářeny vzorky nanovláknenných vrstev vytvořených z vodného roztoku PEO 200 000 g/mol

gama zářením v různých dávkách záření což je veličina, která charakterizuje působení záření na látku (viz. kap. 2.1.2). Dávky záření byly 0,1; 1; 5; 10; 15 k Gy.

Nanovláknenné vrstvy obsahovaly 1 % UV iniciátoru (Darocur) a ozařován byl i vzorek bez UV iniciátoru.

Vzorky ozářených vrstev bez obsahu i s obsahem UV iniciátoru se působením destilované vody okamžitě rozpustily. Během zkoušení stability vzorků byl sledován vliv výše dávky záření na mechanické vlastnosti vrstvy. Vzorky s vyšší dávkou záření, konkrétně 10, 15 k Gy, nešly téměř vůbec sejmut z nosné netkané textilie, velmi se drolily. Naopak vzorky ozářeny nízkou dávkou záření se daly lehce sejmut a byly pevnější, jejich rozpustnost byla však velmi rychlá. Nejpomalejší rozpustnost byla sledována u vzorku, který měl nejmenší dávku záření 0,1 k Gy bez obsahu UV iniciátoru.

Z výsledku experimentu je patrné, že vlákna účinkem gama zářením s dávkami 10, 15 k Gy degradují.

3.5.4. Nanovláknenná vrstva z roztoku PEO v methanolu

- **Nanovláknenná vrstva ozářena deuteriuovou lampou**

Ozáření probíhalo v dusíkové atmosféře, ve vzdálenosti 5 cm po dobu 60, 30 s. Vzorek byl po ozáření ponechán v dusíkové atmosféře po dobu 10 min.

Vzorky nanovláknenné vrstvy se po vložení do vody ihned rozpustily.

- **Nanovláknenná vrstva ozářena rtuťovou lampou (na vzduchu)**

Nanovláknenná vrstva vytvořena z methanolového roztoku PEO (M_w 200 000 g/mol) byla ozářena ve vzdálenosti 3 cm. Koncentrace UV iniciátoru (benzofenonu) je 1 hmot.% a rovněž byl ozářen i vzorek nanovláknenné vrstvy bez obsahu UV iniciátoru. Ozařování probíhalo v časech 2, 1 min.

Vzorek nanovláknenné vrstvy působením UV záření po dobu 1 min s obsahem UV iniciátorem se stal ve vodě nerozpustný po dobu 48 hod. Vznikl jemný, nenabotnalý, průsvitný film. Nanovláknenná vrstva bez obsahu UV iniciátoru se po vložení do vody pozvolna rozpouštěla po dobu 30 min. Vzorek nanovláken, který byl ozařován 2 min se také pozvolna rozpouštěl a nenabotnalý film byl daleko slabší než vzorek ozářen jen 1 min.

3.5.5. Diskuze výsledků

Úspěšné zesítnění nanovláknenné vrstvy z PEO bylo provedeno rtuťovou UV lampou při vlnových délkách 254 nm, ve vzdálenosti vzorků od zdroje světla 3 cm, chlazené proudem studeného vzduchu a vychlazené podkladové desky.

Benzofenon byl vybrán jako nejvhodnější UV iniciátor. Pro nanovláknena vytvořena z vodného roztoku byl použit Darocur. Dostačující koncentrace UV iniciátoru v polymerním roztoku je 1 hmot. %.

K získání stabilní nanovláknenné vrstvy z roztoku PEO v chloroformu postačí doba ozařování 0,5 min. Pro vrstvu ze směsi rozpouštědel chloroform + ethanol je optimální délka osvitu 1 min. Vlivem 40% ethanolicko-vodného roztoku je možné zvláknit PEO v chloroformu, zbylé stopy rozpouštědel ovlivnily nanovláknennou strukturu tak, že po ozáření 0,5 min je vrstva nestabilnější ve vodě a rozpouští se do 30 min.

Nanovláknenné vrstvy vytvořené z vodného roztoku PEO se nepodařilo zesíťovat ani vlivem UV zářením, ani gama zářením. Průměr nanovláken z PEO (M_w 400 000 g/mol) je 124 nm se směrodatnou odchylkou 33 nm. Průměr vláken je menší než vlnová délka UV světla (254 nm) je tedy pravděpodobné, že expozice záření neměla na vrstvu z vodného roztoku žádný vliv.

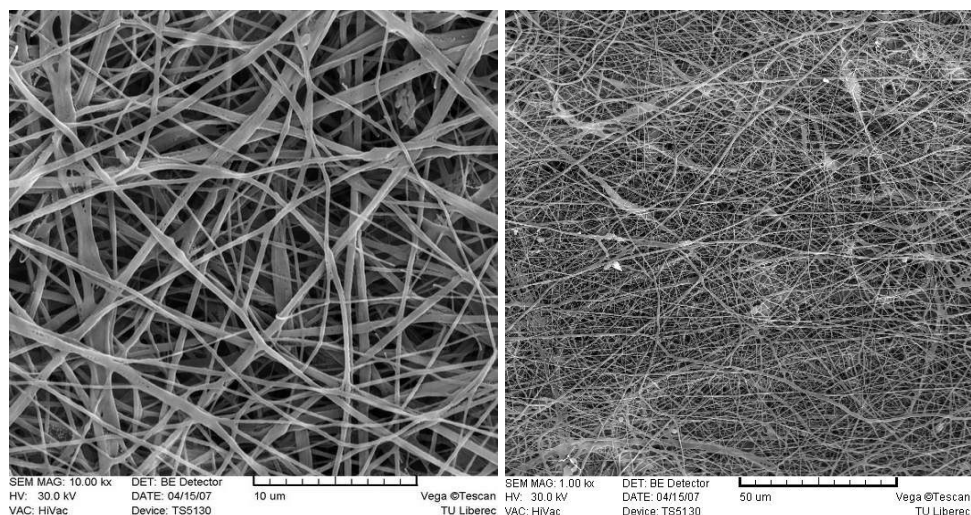
Nanovláknenná vrstva je tedy významně ovlivněna zbytky rozpouštědel. Odpařováním různých rozpouštědel z Taylorových proudů při elektrostatickým zvlákněním vznikají pevná vlákna o různé struktuře. Vysoký měrný povrch umožňuje snadné navazování dalších příměsí, je tedy potřeba zvýšit procento koncentrace UV iniciátoru. Koncentrace UV iniciátoru ve vrstvě je na rozdíl od filmů zvýšena na 1%.

UV záření produkované rtuťovou lampou probíhalo za přítomnosti kyslíku. Současné působení těchto dvou faktorů pravděpodobně výrazně urychlí zesítnění polymerů na rozdíl od působení samotného UV záření. Během ozařování v přítomnosti kyslíku benzofenon interaguje s vodíkovým donorem a vznikne z něj radikálový ketyl, který je velmi reaktivní a iniciuje tak síťovací reakci v nanovláknenné vrstvě [24].

3.5.6. Hodnocení pomocí elektronového mikroskopu

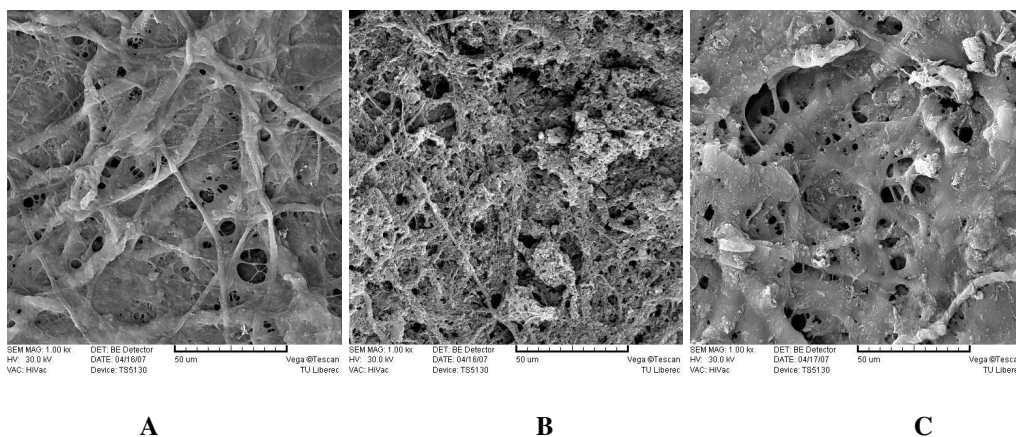
3.5.6.1. Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v chloroformu

Na snímcích (obr. č. 7) je nanovláknenná vrstva vytvořena z roztoku PEO v chloroformu s obsahem 1% benzofenonu.



Obr. č. 7 Vzorek nanovláken z roztoku PEO v chloroformu

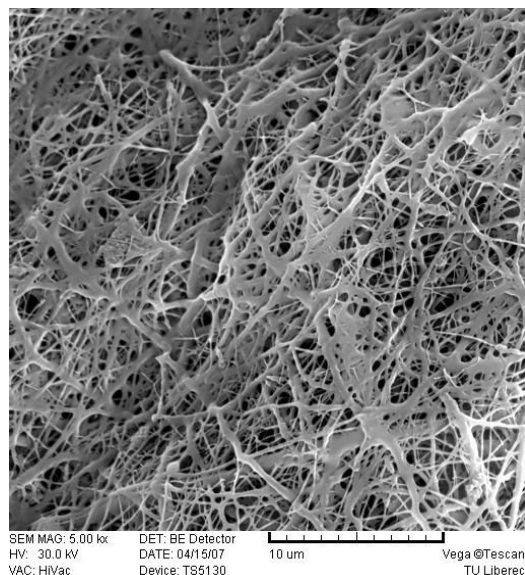
Na dalších snímcích je nanovláknenná vrstva ozářena v časech 2 (C), 1 (B), 0,5 (A) min ponořená ve vodě po dobu 60 min. Na prvním snímku (A) je patrné, že nabotnáním vlákna zcela neztrácejí svou integritu a zůstávají ve formě nanovláken. U vzorků ozařovaných déle než 30 s je neporušenost vláken omezena.



Obr. č. 8 Vzorek ozářen po dobu 30 s (A), 1 min (B), 2 min (C)

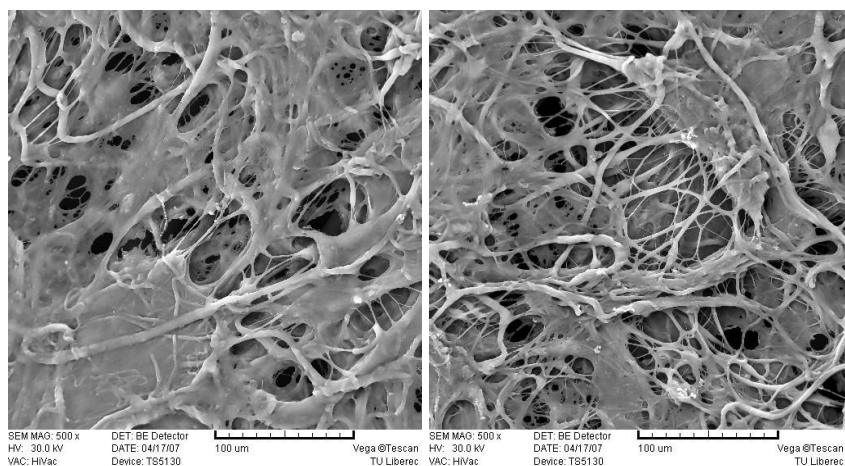
3.5.6.2. Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v chloroformu + ethanolu

Na SEM snímku (obr. č. 9) je dobře patrný vliv rozpouštědla na strukturu nanovláknenné vrstvy. Rozdíl mezi vzorkem nanovláken vytvořených z roztoku PEO v chloroformu a ze směsi rozpouštědel je velmi výrazný, struktura vláken je zcela jiná.



Obr. č. 9 Vzorek nanovláken z roztoku PEO ve směsi rozpouštědel

Vzorky nanovláken byly ozářeny a ponechány ve vodě po dobu 60 min. Porovnáním se snímky nanovláken z roztoku PEO v chloroformu je po nabotnutí zachována vláknenná forma daleko viditelněji. Integrity vláken je zachována, rozdílná doba ozařování se zde neprojevila tak zřetelně jako u předešlých snímků.



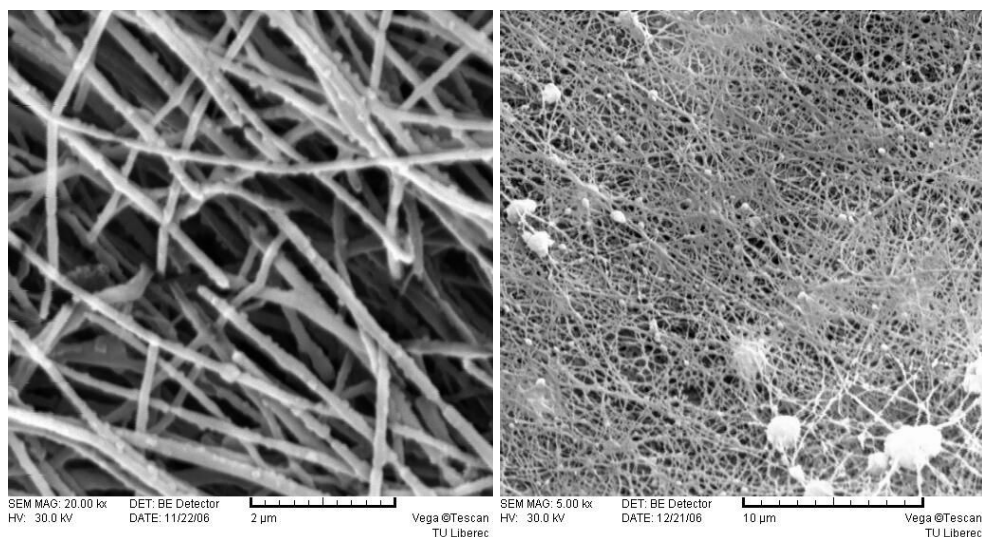
A

B

Obr. č. 10 Vzorek ozářen 30 s (A), 1 min (B).

3.5.6.3. Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO ve vodě

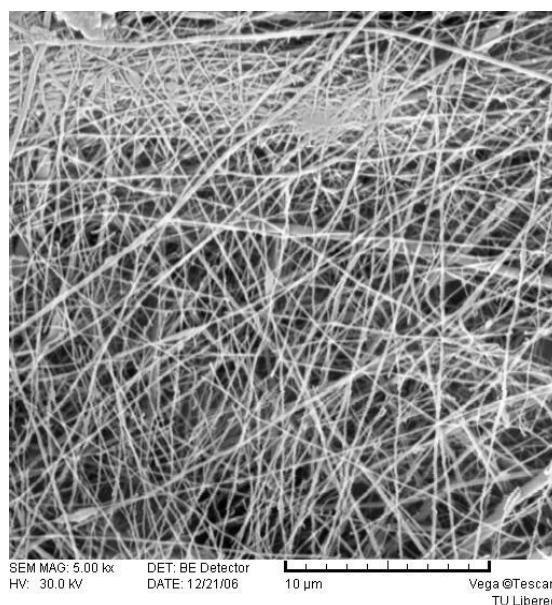
Nanovlákná z roztoku PEO ve vodě (obr. č. 11) jsou velmi jemná, průměr 135 nm se směrodatnou odchylkou 33 nm, počet měření je 91. Nanovlákná obsahují korálkový defekt, který byl pravděpodobně iniciován měnícím se povrchovým napětím roztoku, hustotou a neutralizací náboje roztoku.



Obr. č. 11 Vzorek nanovláken z roztoku PEO ve vodě

3.5.6.4. Snímky nanovláken vytvořené z roztoku PEO v methanolu

Z roztoku PEO v methanolu vznikla velmi jemná vlákna (obr. č.12), která jsou čistá bez korálkových defektů.



Obr. č. 12 Vzorek nanovláken z roztoku PEO v methanolu

3.5.6.5. Diskuze výsledků

Nanovláknenné vrstvy byly vytvořeny z 5 hmot.% roztoku PEO. Molekulová hmotnost PEO rozpuštěného v organických rozpouštědél je 200 000 g/mol, vodný roztok je z PEO o molekulové hmotnosti 400 000 g/mol. Nanovláknenné vrstvy jsou připravované za stejných podmínek, vzdálenost kolektoru od válečku je rovněž konstantní 10 cm.

Rozdíl struktury nanovláknenné vrstvy vytvořené z roztoku PEO v chloroformu a ze směsi rozpouštědel (chloroform + ethanlicko-vodný roztok) lze vysvětlit různou rychlostí odpaření rozpouštědel.

Organické rozpouštědla se odpařují nejdříve z povrchu a pak dochází k difúzi tuhneoucím vláknem. Rychlost difúze rozpouštědla k povrchu vlákna se zmenšuje a na povrchu vlákna se tvoří blána. Vlivem různé rychlosti rozpouštědel je voda uzamčena do vlákna a nemůže difundovat z hmoty vlákna ven. Polymerní roztok nepřejde do tuhých nanovláken vlivem uzamčené vody, která zůstane uvnitř ve formě gelu. Struktura nanovláken na obr. č. 9 by se dala pravděpodobně změnit zvýšením vzdálenosti válečku od sběrného kolektoru. Doba odpaření rozpouštědel by se tak zvýšila a uzamčená voda ve hmotě by mohla difundovat ven.

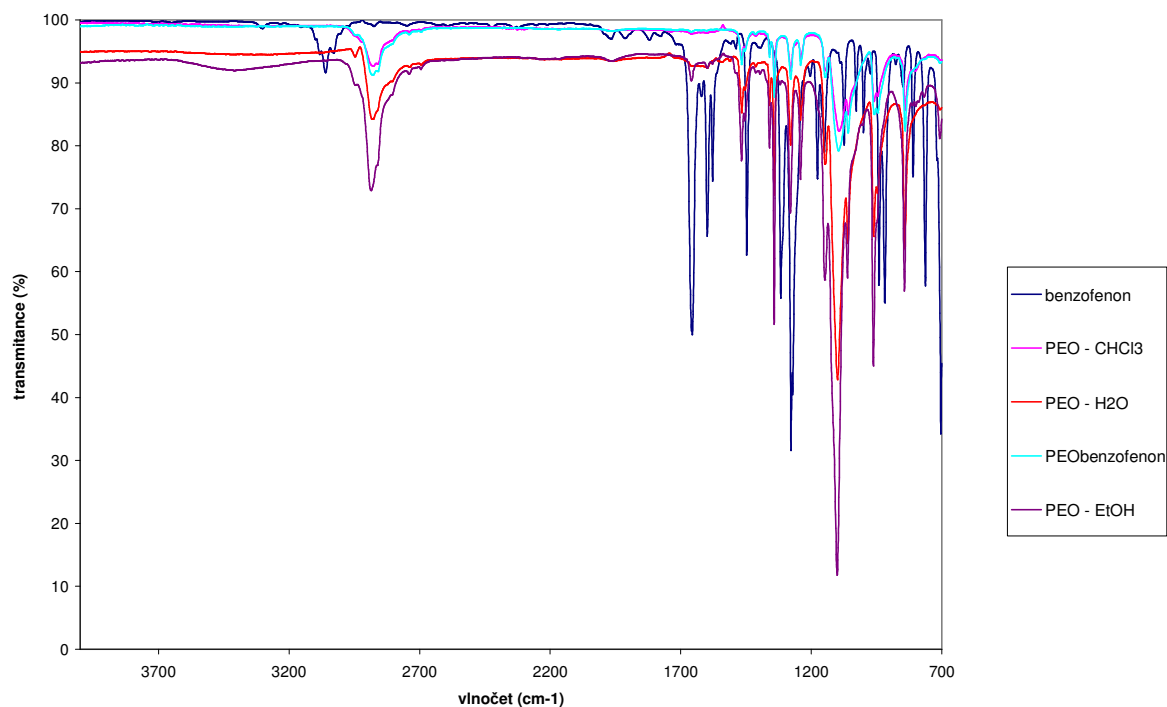
Nanovláknena vytvořená z vodného roztoku PEO jsou jemnější než ta, která jsou vytvořená z roztoku PEO v chloroformu je to důkaz toho, že voda se během 10 cm vzdálenosti od válečku po sběrný kolektor snadno vypaří. Ve směsi s tčkavějšími rozpouštědly se k odpaření z vláken dostává až jako poslední a přechod z roztoku do tuhé fáze je tak zpomalen.

3.5.7. IČ spektrum nanovláknenné vrstvy

Ve spektrech nanovláknenných vzorků nelze jednoznačně prokázat přítomnost benzofenonu. Pokud je tato látka přítomna v měřených nanovláknenných vrstvách, jedná se o velmi malé množství, které je pod hranicí spolehlivého detekování IČ spektroskopie.

Pro srovnání je přiloženo v grafu č. 3 i spektrum čistého benzofenonu. Průkazný je pík u cca 3055 cm^{-1} , valenční vibrace C-H vazby z aromatického jádra. Píky s vlnočty cca 1655 cm^{-1} a 1597 cm^{-1} , charakterizují valenční vibraci C=O, resp. C=C konjugovaná s další nenasycenou vazbou C=C nebo C=O. Ve spektru označeném PEO – EtOH (směs

rozpouštědel) se vyskytuje pík u cca 1650 cm^{-1} , což je ale kombinace valenční vibrace C-O a deformační vibrace O-H z ethanolu. Jeho přítomnost ve vzorku dokládá také široký pík u cca 3300 cm^{-1} .



Graf č. 3 IR spektroskopie PEO nanovláknenných vrstev

4. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly hledány optimální podmínky pro síťování PEO z hlediska následujících parametrů:

- typ a koncentrace UV iniciátoru,
- typ rozpouštědla polymeru,
- čas ozařování, vlnová délka, okolní atmosféra ozařování, vzdálenost zdroje UV záření od materiálu.

Nejprve byly podmínky síťování testovány na PEO filmech, kde hodnotícím kritériem míry zesíťování bylo měření stupně nabotnění v destilované vodě. Jako nejvhodnější UV iniciátor při aplikaci organických rozpouštědel je benzofenon a dibenzoylperoxid, pro síťování filmů vytvořených z vodného roztoku PEO je účinný Darocur. Postačující koncentrace UV iniciátoru v polymerním filmu je 0,5 hmot.%. Pro různá rozpouštědla byla nalezena optimální délka ozařování viz. graf č. 2. kapitole 3.3.7

Pro nanovlákná bylo hodnotícím kritériem zesíťování subjektivní hodnocení míry rozpustnosti a SEM snímky. Výsledky měření na filmech jsou na nanovlákná přenosná jen v omezené míře, což je způsobeno jejich zcela odlišnou strukturou. Studium zvlákňování PEO bylo prokázáno, že chloroform není vhodný pro elektrostatické zvlákňování a to z důvodu jeho těkavého charakteru a tedy možného vyprchání během procesu elektrostatického zvlákňování do okolí. Nicméně k získání stabilní nanovláknenné vrstvy z 5 hmot.% roztoku PEO (M_w 200 000 g/mol) v chloroformu obsahující 1 hmot.% benzofenonu postačí doba ozařování 0,5 min.

Přídavek 40 hmot.% ethanolicko-vodného roztoku do roztoku PEO v chloroformu vyvolalo intenzivní zvlákňování. Ethanolicko-vodný roztok snížil vypařování chloroformu a vznikla tak silná vrstva nanovláken s dobrými mechanickými vlastnostmi, lehce sejmutelná z podkladové netkané textilie. Mezní mísitelnost chloroformu a ethanolicko-vodného roztoku, ve kterém jsou rozpustné UV iniciátory, je 1:3 ve prospěch ethanolicko-vodného roztoku, míseno objemově (hmotnostně 1:1,6). Tato směs rozpouštědel vyřešila velmi problematické zvlákňování PEO z chloroformu. K získání stabilní nanovláknenné vrstvy z roztoku PEO (M_w 200 000 g/mol) ve směsi rozpouštědel obsahující 1 hmot.% benzofenonu postačí doba ozařování 1 min. Vliv

vody v roztoku způsobil zcela jinou strukturu nanovlákněné vrstvy viz. obr. č. 9 kapitola 3.5.6.2.

Zvlákněním methanolového roztoku PEO (M_w 200 000 g/mol) v přítomnosti 1 hmot.% benzofenonu vzniknou velmi jemná vlákna. Ke stabilizaci vrstvy postačí ozáření po dobu 1 min. Nevýhodou je však velmi malý teplotní interval rozpustnosti PEO v methanolu viz tab. č. 3. kapitola 2.2.3. Vzhledem k proměnlivým teplotám v poloprovozu se velice špatně pracovalo s tímto rychle se srážejícím roztokem. V běžné praxi, kde je teplota regulovaná by asi takový problém nemusel nastat.

Nanovlákněná vrstva vytvořená z vodného roztoku PEO (M_w 200 000 g/mol) se nepodařila zesíťovat ani vlivem UV záření, ani gama záření. Účinnost UV iniciátoru – Darocuru byla potvrzena zesíťováním PEO filmu. Úspěšné výsledky stabilizace filmu nebyla na nanovlákně přenosná. Způsobeno to může být příliš jemnými vlákny a také malým množstvím UV iniciátoru.

UV záření produkované rtuťovou lampou ($\lambda = 254$ nm) probíhalo za přítomnosti kyslíku, UV záření produkované deuteriovou lampou ($\lambda = 160 - 400$ nm) v přítomnosti dusíku. Z výsledků provedených experimentů vyplývá, že k zesíťování PEO ve formě vrstvy nanovláken je potřeba kyslík, který vytvoří z benzofenonu radikálový ketyl a tak iniciuje síťovací reakci.

Jednoduchost, relativní bezpečnost a nízká cena síťování PEO UV zářením je velmi výhodné pro průmyslovou praxi. Automatizace, kontinuální výroba v běžném provozu by vzhledem ke krátkým časům stabilizace neměla být největším problémem.

PEO vzhledem ke svým atraktivním vlastnostem jako je biokompatibilita, hydrofilita, netoxicitá, přizpůsobivost, universálnost je vhodný pro širokou oblast použití v medicínských aplikacích, kosmetických, zušlechťovacích procesech atd.

5. LITERATURA

1. REITER, J.; VONDRÁK J.; OPEKAR F. *PMMA polymerní gelové elektrolyty – vývoj potenciometrického sensoru pro fluorovodík* [online]. [cit. 2007-01-15]. Dostupný z www: <<http://webak.upce.cz/~kalch/merck2003/pdf/10.pdf>>.
2. MEISSNER, B.; ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1987.
3. *Ultrafialové záření* [online]. [cit. 2007-01-15]. Dostupný z www: <<http://www.h2o-logic.cz/uv.htm#top>>.
4. *Dezinfekce UV-zářením* [online]. [cit. 2007-02-07]. Dostupný z www: <<http://www.jako.cz/UV-Dezinfekce.htm>>.
5. *Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav* [online]. [cit. 2007-01-15]. Dostupný z www: <<http://www.mmspektrum.com/tisk.php?idcl=050429>>.
6. VOHLÍDAL, J. *Makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha : Karolinum, 1995. ISBN 80-7184-101-3.
7. *Ethylene oxide* [online]. [cit. 2007-03-04]. Dostupný z www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_oxide>.
8. *Encyclopedia of polymers science and technology*. 3rd ed. Vol. 6. Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, 2003. ISBN 0471287814.
9. *Polyethylene glykol* [online]. [cit. 2007-03-04]. Dostupný z www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol>.
10. RŮŽIČKOVÁ, J. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. 2. vyd. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-066-3.
11. DIETZEL, J. M.; KLEINMEYER J.; HARRIS, D. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*. 2001, vol. 42, no. 1, p. 261-272.
12. *Ultrafialové záření* [online]. [cit. 2007-03-04]. Dostupný z www: <<http://ultrafialove-zareni.navajo.cz/>>.
13. *Vysvětlení pojmů* [online]. [cit. 2007-02-05]. Dostupný z www: <<http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/zareni/vysvetl.htm>>.

14. *Záření gama* [online]. [cit. 2007-03-04]. Dostupný z [www: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A1%C5%99en%C3%AD_gama>](http://cs.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A1%C5%99en%C3%AD_gama).
15. *Ultraviolet-induced crosslinking of solid poly(ethylene oxide)* [online]. [cit. 2007-02-05]. Dostupný z [www: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/43144/ABSTRACT?CRETRY=1&SRETRY=0>](http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/43144/ABSTRACT?CRETRY=1&SRETRY=0).
16. MLEZIVA J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Brno : Sobotáles, 1993. 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
17. VOLLMERT, B. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha : Academia, 1970. 776 s.
18. Deuteriová lampa D200F návod k obsluze UV lampy.
19. DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Praha : SNTL, 1981. 710 s.
20. MLEZIVA J.; KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1986. 380 s.
21. KREBSOVÁ, M. *Nauka o polymerech*. 2. vyd. Liberec : VŠST, 1979. 223 s.
22. *Chloroform* [online]. [cit. 2007-01-15]. Dostupný z [www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Chloroform>](http://en.wikipedia.org/wiki/Chloroform).
23. *Luperox 101* [online]. [cit. 2007-03-16]. Dostupný z [www: http://www.arkema-inc.com/msds/1256.pdf](http://www.arkema-inc.com/msds/1256.pdf)
24. *Darocur 1173* [online]. [cit. 2007-03-18]. Dostupný z [www: www.cibasc.com/pf/docMDMS.asp?targetlibrary=CHBS_ce_MADS&docnumber=1803](http://www.cibasc.com/pf/docMDMS.asp?targetlibrary=CHBS_ce_MADS&docnumber=1803)
25. *Dibenzoylperoxid* [online]. [cit. 2007-02-10]. Dostupný z [www: http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoyl_peroxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoyl_peroxide)
26. *Benzofenon* [online]. [cit. 2007-02-13]. Dostupný z [www: http://en.wikipedia.org/wiki/Benzophenone](http://en.wikipedia.org/wiki/Benzophenone)